ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD und J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENRATH-Jena, BILTZ-Hannover, BODLÄNDER-Clausthal, BONHOEFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUER-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRØNSTED-Kopenhagen, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, CREMER-Karlsruhe, CREMER-Königsberg, CORNEC-Clermont-Ferrand, DEBYE-Utrecht, DHAR-Allahabad, DONNAN-London, EUCKEN-Göttingen, FAJANS-Karlsruhe, FALK-Boston, FARADAY-Cambridge, FORSTER-Dresden, FRANKE-Göttingen, FRUMKIN-Moskau, GARRETT-Cambridge, GOLDSCHMIDT-Oslo, GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Darmstadt, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HEIDE-Hannover, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Hannover, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, HÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KAILMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Breslau, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LORENZ-Zürich, LUTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MEYER-Bonn, MICHAELIS-Berlin, MIETHE-Charlottenburg, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. und W. NODDACK-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RABINOWITSCH-Berlin, RICHARDS-Cambridge (Mass.), SCHEEL-Berlin, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, SWIENTOSLAWSKI-Warschau, TAYLOR-Princeton, TEICHNER-Hannover, TURADE-Madrid, VOLMER-Danzig, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEIGERT-Leipzig, WERTHEIMER-Hannover, WIEDEMANN-Leipzig, WITTHAUT-Eindhoven und zahlreichen Fachgenossen

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · G. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · G. DRUCKER · F. SIMON

153. BAND, 1./2. HEFT

MIT 31 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben: Februar 1931

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

P. Walden und *E. J. Birr*, Leitfähigkeitsmessungen in Methyläthylketon und Aceton. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 12. 30) 1

Johannes Terwellen, Über Adsorption. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 12. 30) 32

Hermann Schläfer, Über Adsorption. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 12. 30) 66

Sven Bodforss, Zur Elektrochemie des Magnesiums. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 12. 30) 83

M. Straumanis, Zur Theorie der Metallauflösung. II. (Zugleich Antwort an Herrn A. Thiel.) (Eingegangen am 30. 12. 30) 107

A. Thiel, Bemerkung zu vorstehender Abhandlung. (Eingegangen am 24. 1. 31) 112

A. Magnus und *H. Windeck*, Über die Adsorption von Äthylen an Holzkohle, Kieselsäuregel und Aluminiumoxyd. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 12. 30) 113

Ludwig Imre, Oberflächenvorgänge an koagulierenden Niederschlägen. II. Über den Mechanismus der Adsorption in Elektrolytlösungen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 8. 1. 31) 127

W. Jost, Das Gleichgewicht zwischen Chlor, Brom und Bromchlorid (*BrCl*). (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 12. 30) 143

Bücherschau.

R. Abegg (†), F. Auerbach (†) und I. Koppel, Handbuch der anorganischen Chemie. IV. Bd., 3. Abt., 2. Teil: Eisen. B. Verbindungen des Eisens 149

Robert Boyle, Der skeptische Chemiker. Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften Nr. 208 154

F. Sauerwald, Physikalische Chemie der metallurgischen Reaktionen 154

Norman B. Woldman, Physical Metallurgy. Laboratory Manual 155

F. H. Newman, Electrolytic Conduction 156

H. R. Kruyt, Colloids a textbook 156

Paul Stamberger, The Colloid Chemistry of Rubber 157

Emil Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Abt. I, Teil 2, 2. Hälfte. Bem. Klarmann-Bloomfield, Darstellung metallorganischer Verbindungen 159

H. Loewen, Einführung in die organische Chemie. Verständliche Wissenschaft, Bd. 11 159

G. Schuchardt, Hilfsbuch für die Nachforschung in den deutschen Patentschriften der chemischen Technologie 159

H. Freundlich, Kapillarchemie. Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandten Gebiete. Bd. I 160

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

W. Herold und *K. L. Wolf*, Über ein Viscosimeter für konstante Durchlaufgeschwindigkeit. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 2. 31.)

M. Volmer und *H. Marder*, Zur Theorie der linearen Kristallisations-Geschwindigkeit unterkühlter Schmelzen und unterkühlter fester Modifikationen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 6. 2. 31.)

Ida und *Walter Noddack*, Die Geochemie des Rheniums. (Eingegangen am 16. 2. 31.)

Leitfähigkeitsmessungen in Methyläthylketon und Aceton.

Von

P. Walden und E. J. Birr.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 12. 30.)

In Methyläthylketon werden die Leitfähigkeiten von Salzlösungen bis zu Verdünnungen von $v \sim 10^5$ Liter gemessen. Ebenfalls werden einige Salze in Aceton neu bestimmt. Die Stärke der Salze und die die Stärke bedingenden Faktoren von Salz und Solvens werden eingehend besprochen. Aus den Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung werden die Ionenbeweglichkeiten und daraus die Solvatationszahlen der Ionen berechnet.

Nach dem Verhalten der Lösungsmittel gegenüber den darin gelösten Salzen kann man zwei Gruppen von Medien unterscheiden. Auf der einen Seite stehen Lösungsmittel, wie z. B. Wasser und die aliphatischen Alkohole, in denen sich die Leitfähigkeitswerte verschiedener Salze nur wenig unterscheiden und die man daher als „nivellierende" Lösungsmittel bezeichnet. Andererseits gibt es eine grosse Anzahl von nichthydroxylhaltigen Lösungsmitteln, die die individuellen Unterschiede der einzelnen Salze weitgehend hervorheben. Man kennzeichnet sie daher als „differenzierende" Medien[1]).

Die im hiesigen Institut ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen in Aceton[2]) gaben zum erstenmal die Möglichkeit, das Verhalten eines differenzierenden Lösungsmittels an Hand eines ausgedehnten Zahlenmaterials näher zu untersuchen. Noch in einer anderen Richtung war die Untersuchung interessant. Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Alkaliionen wurden als nahezu gleich gross bestimmt.

Diese Ergebnisse veranlassten uns, eine Leitfähigkeitsuntersuchung des nächsten Homologen des Acetons, des Methyläthylketons, vorzunehmen. Es sollte der Einfluss der verringerten Dielektrizitätskonstante (DK) und des vergrösserten Molekulargewichts bei gleichbleibendem chemischem Typus des Lösungsmittels auf die darin gelösten Elektrolyte erfasst und damit unsere Kenntnis vom Einfluss der physikalischen und chemischen Faktoren der Lösungspartner aufeinander in nichtwässerigen Lösungsmitteln erweitert werden.

---

[1]) Vgl. Walden, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, Kap. IVa. Leipzig 1924. [2]) Walden, Ulich und Busch, Z. physikal. Ch. **123**, 429. 1926.

Die bisherigen Leitfähigkeitsuntersuchungen in Methyläthylketon sind nicht zahlreich. Wir nennen zeitlich geordnet:

1897. Dutoit und Aston[1]) $HgCl_2$, CdJ_2, NH_4SCN, $C_6H_4\begin{matrix}OH.\\COONa.\end{matrix}$

1906. Dutoit und Nicollier[2]) NaJ.

1910. Philip und Courtman[3]) KJ, $N(C_2H_5)_4J$.

1927. Müller, Raschka und Wittmann[4]) $AgNO_3$.

Ausserdem untersuchte Walden[5]) $(CH_3)_4NSCN$.

Wir führten die Untersuchung in Methyläthylketon mit den nachfolgend aufgeführten 44 Salzen durch:

a) Salze von quaternären Ammoniumbasen.

1. Tetramethylammoniumpikrat $(CH_3)_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
2. Tetraäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
3. Tetraäthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_4NCl$.
4. Tetraäthylammoniumbromid $(C_2H_5)_4NBr$.
5. Tetraäthylammoniumjodid $(C_2H_5)_4NJ$.
6. Tetraäthylammoniumperchlorat $(C_2H_5)_4NClO_4$.
7. Tetraäthylammoniumnitrat $(C_2H_5)_4NNO_3$.
8. Tetra-n-propylammoniumpikrat (n-$C_3H_7)_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
9. Tetra-n-propylammoniumjodid (n-$C_3H_7)_4NJ$.
10. Tetra-n-propylammoniumperchlorat (n-$C_3H_7)_4NClO_4$.
11. Tetra-n-butylammoniumpikrat (n-$C_4H_9)_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
12. Tetra-iso-amylammoniumpikrat (iso-$C_5H_{11})_4N[O(C_6H_2)(N_2O)_3]$.
13. Tetra-iso-amylammoniumjodid (iso-$C_5H_{11})_4NJ$.
14. Tetra-iso-amylammoniumperchlorat (iso-$C_5H_{11})_4NClO_4$.

b) Salze von primären, sekundären und tertiären Aminen.

15. Äthylammoniumpikrat $C_2H_5NH_3[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
16. Äthylammoniumbromid $C_2H_5NH_3Br$.
17. Äthylammoniumjodid $C_2H_5NH_3J$.
18. iso-Butylammoniumpikrat (iso-$C_4H_9)NH_3[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
19. iso-Butylammoniumchlorid (iso-$C_4H_9)NH_3Cl$.
20. iso-Amylammoniumpikrat (iso-$C_5H_{11})NH_3[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.

[1]) Dutoit und Aston, C. r. **125**, 240. 1897. [2]) Dutoit und Nicollier, Z. Elektrochem. **12**, 643. 1906. [3]) Philip und Courtman, J. chem. Soc. London **97**, 1269. 1910. [4]) Müller, Raschka und Wittmann, Monatsh. Ch. **48**, 666. 1928. [5]) Walden, Leitvermögen, Bd. II, S. 232. 1924.

21. iso-Amylammoniumchlorid (iso-$C_5H_{11})NH_3Cl$.
22. n-Cetylammoniumpikrat (n-$C_{16}H_{33})NH_3[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
23. Dimethylammoniumpikrat $(CH_3)_2NH_2[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
24. Diäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_2NH_2[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
25. Diäthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_2NH_2Cl$.
26. Diäthylammoniumjodid $(C_2H_5)_2NH_2J$.
27. Di-iso-amylammoniumpikrat (iso-$C_5H_{11})_2NH_2[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
28. Di-iso-amylammoniumchlorid (iso-$C_5H_{11})_2NH_2Cl$.
29. Triäthylammoniumpikrat $(C_2H_5)_3NH[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
30. Triäthylammoniumchlorid $(C_2H_5)_3NHCl$.
31. Tri-iso-amylammoniumpikrat (iso-$C_5H_{11})_3NH[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
32. Tri-iso-amylammoniumchlorid (iso-$C_5H_{11})_3NHCl$.
33. Tri-iso-amylammoniumjodid (iso-$C_5H_{11})_3NHJ$.

c) Salze anorganischer Kationen.

34. Lithiumpikrat $Li[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
35. Natriumpikrat $Na[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
36. Natriumjodid NaJ.
37. Kaliumpikrat $K[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
38. Kaliumjodid KJ.
39. Silberpikrat $Ag[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
40. Bariumperchlorat $Ba(ClO_4)_2$.
41. Cadmiumpikrat $Cd[O(C_6H_2)(NO_2)_3]_2$.
42. Cadmiumjodid CdJ_2.
43. Mercurichlorid $HgCl_2$.
44. Mercurijodid HgJ_2.

Alle Salze, ebenfalls die in Aceton untersuchten, wurden bei 25° C gemessen, nur das Tetraäthylammoniumpikrat auch bei 0° und 50° C, um den Einfluss der Temperatur festzustellen.

Zur Ergänzung und Nachprüfung der früher[1]) im hiesigen Institut ausgeführten Messungen in Aceton untersuchten wir einige Salze. Die Ionenbeweglichkeiten der Alkalimetalle verhalten sich in Aceton unregelmässig gegenüber allen anderen näher untersuchten Lösungsmitteln. Das Lithiumion hat eine höhere Beweglichkeit als das *Na*- und *K*-Ion. Wir führten daher eine Neubestimmung der Beweglichkeit des *Li*-Ions durch. Ausserdem untersuchten wir die tetraalkylierten Ammoniumpikrate von hohem Molekulargewicht. Es wurden in Aceton gemessen:

[1]) Walden, Ulich und Busch, Z. physikal. Ch. **123**, 429. 1926.

1. Tetra-n-propylammoniumpikrat (n-$C_3H_7)_4N[(C_6H_2)(NO_2)_3O]$.
2. Tetra-n-butylammoniumpikrat (n-$C_4H_9)_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
3. Tetra-iso-amylammoniumpikrat (iso-$C_5H_{11})_4[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.
4. Lithiumpikrat $Li[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$.

Nachstehend bringen wir zuerst das Verfahren und die experimentellen Resultate unserer Leitfähigkeitsmessungen. Im zweiten Teil wird die Besprechung und Auswertung der Messergebnisse durchgeführt.

I. Experimenteller Teil.

Wir beschreiben in dem nachfolgenden Teil die Reinigung des Lösungsmittels, sowie die zur Ausführung der Messungen dienende Apparatur und das Verfahren. Wir geben dann die experimentellen Resultate der Dichte- und Viscositätsbestimmungen und die Leitfähigkeitsmessungen der Salzlösungen.

A. Methyläthylketon.

1. Messapparatur und Messverfahren.

Die Messapparatur und die Ausführung der Messungen wurden schon früher von uns an dieser Stelle[1]) beschrieben, so dass sich hier ein Eingehen auf die Einzelheiten erübrigt. Wir verweisen daher auf die oben zitierte Abhandlung.

2. Lösungsmittel.

Es standen uns für die Messungen im ganzen 4 kg käufliches Methyläthylketon reinst zur Verfügung. Nach längerem Stehen über geglühtem Kaliumcarbonat unter häufigem Umschütteln wurde das Lösungsmittel mehrmals — ebenfalls über geglühtem Kaliumcarbonat — abdestilliert und fraktioniert. Die Destillationen wurden in einer Normalschliffapparatur ausgeführt, die gegen die Atmosphäre durch ein $CaCl_2$-Rohr abgeschlossen war. Die mittlere Fraktion vom Siedepunkt 79·5° bis 79·6° hatte nach einigen weiteren Destillationen eine spezifische Leitfähigkeit von $\varkappa_{25} \sim 6 \cdot 10^{-8}$. Jedoch zeigte es sich bald, dass das so erhaltene Lösungsmittel Jodide beim Lösen unter Braunfärbung zersetzte. Wir reinigten daher das Lösungsmittel auf folgende Weise.

Die mittlere Fraktion vom Siedepunkt 79·5° bis 79·6° wurde aus konzentrierter wässeriger Natriumsulfitlösung als Bisulfitverbin-

[1]) Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 272. 1929.

dung gefällt. Diese wurde abfiltriert, in Wasser gelöst und noch einmal durch Zusatz von Natriumbisulfit als Bisulfitverbindung ausgefällt. Die Bisulfitverbindung wurde durch Filtertücher abfiltriert, durch Auspressen von anhaftender Feuchtigkeit befreit und durch konzentrierte Pottaschelösung zersetzt. Das sich abscheidende Methyläthylketon wurde im Scheidetrichter von der wässerigen Lösung getrennt. Den in der Pottaschelösung gelösten Rest des Methyläthylketons gewannen wir daraus durch Destillation. Das so erhaltene Methyläthylketon wurde über geglühter Pottasche getrocknet, einmal destilliert und dann 24 Stunden mit gereinigter Luft durchlüftet. Danach wurde es zuerst noch zweimal über geglühter Pottasche, alsdann ohne jeden Zusatz auf dem Wasserbad destilliert, wobei wir darauf achteten, dass die Verdampfung nur an der Oberfläche der Flüssigkeit stattfand, also jedes Spritzen durch Blasenbildung vermieden wurde. Auf diese Weise erhielten wir ein Lösungsmittel mit einer Eigenleitfähigkeit im günstigsten Falle von $\varkappa_{25}$[1]$= 5{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$, das Jodide ohne Zersetzung[2] farblos löste.

3. Dichte des Methyläthylketons.

Die Dichte des Methyläthylketons wurde in geeichten 50-cm^3-Kölbchen unter Reduktion des Gewichts auf den luftleeren Raum bestimmt. Wir erhielten als Mittel aus mehreren Bestimmungen folgende Resultate, die wir mit den Angaben früherer Autoren in Tabelle 1 zusammenstellen.

Tabelle 1. Dichte des Methyläthylketons.

t °C	Walden und Birr	Timmermans und Martin[3]	Thorpe und Jones[4]
0	0·82737	0·82555	0·8296
25	0·80171	0·7997[5]	—
50	0·77510	—	—

Aus unseren Messungen ergibt sich für die Abhängigkeit der Dichte des Methyläthylketons von der Temperatur

$$d_\varphi = 0{\cdot}82737\ (1 - 0{\cdot}0012635\ t).$$

[1]) Walden (Leitvermögen) gibt an $\varkappa \sim 10^{-7}$, Müller, Raschka und Wittmann (loc. cit.) $6{\cdot}7 \cdot 10^{-7}$. [2]) Bei den in dieser Arbeit veröffentlichten Messreihen an Jodiden handelt es sich stets um vollkommen farblose Lösungen, die mit dem (auf oben beschriebene Weise) gereinigten Methyläthylketon hergestellt wurden. [3]) Timmermans und Martin, J. Chim. physique **1928**, Sonderdruck, S. 32ff. [4]) Thorpe und Jones, Trans. Chem. Soc. **1893**, 273. [5]) Interpoliert.

4. Viscosität des Methyläthylketons.

Da die Messungen früherer Autoren sehr voneinander abweichen, bestimmten wir die Viscosität des Methyläthylketons bei 0°, 25° und 50° nach der Ausflussmethode. Wir stellen die Mittelwerte unserer Messungen mit den Ergebnissen anderer Autoren in Tabelle 2 zusammen.

Tabelle 2. Viscosität des Methyläthylketons.

t °C	Walden und Bier	Walden[1]	Thorpe und Rodger[2]	Timmermans und Martin[3]	MacBain[4]
0	0·005220	—	0·005385	—	—
25	0·003929	0·00402	0·004006	~ 0·00385	0·003742
50	0·003115	—	0·00311	—	—

5. Leitfähigkeit der Salzlösungen.

In den nachfolgenden Tabellen haben wir die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen der Salzlösungen zusammengestellt.

Wir geben nur für das erste Beispiel, das Tetraäthylammoniumpikrat, die vollständigen Messreihen bei 0°, 25° und 50° wieder. Bei den übrigen Salzen beschränken wir uns auf die tabellarische Wiedergabe der Konzentrationen (C) und der Äquivalentleitfähigkeiten (Λ). Über die Darstellung und Reinigung der Salze verweisen wir auf die ausführlichen Beschreibungen in den früheren Arbeiten[5]).

In Tabelle 3 ist unter G. in der ersten Spalte die Stammlösung angeführt, aus der die betreffende Verdünnung gewonnen wurde. In der zweiten Spalte unter V sind die Verdünnungen in Liter pro Mol und in der dritten die Konzentrationen C in Mol pro Liter angegeben; $\sqrt{C}$ gibt die Quadratwurzel aus der Konzentration wieder, $\varkappa$ bzw. Λ die spezifischen bzw. Äquivalentleitfähigkeiten. In Spalte 6 haben wir den prozentualen Anteil der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels an der Leitfähigkeit der Lösung tabelliert. ($\varkappa$ und Λ sind um die Eigenleitfähigkeit vermindert.)

Für die verschiedenen Grundlösungen wurden nach Möglichkeit Salze genommen, die getrennt umkristallisiert und getrocknet waren.

---

[1]) Walden, Leitvermögen. [2]) Thorpe und Rodger, loc. cit., interpoliert. [3]) Timmermans und Martin, loc. cit. [4]) Der auch in den Landolt-Börnstein (Erg.-Bd., S. 80) übergegangene Wert $\eta_{25} = 0{\cdot}00498$ beruht nach einer brieflichen Mitteilung von Herrn J. W. MacBain auf einem Druckfehler. Herr J. W. MacBain teilte uns den in der obigen Tabelle angegebenen Wert brieflich mit. [5]) Walden, Ulich und Busch, Z. physikal. Ch. **123**, 429. 1926. Walden, Ulich und Birr, Z. physikal. Ch. **130**, 495. 1927. Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 269. 1929.

a) Salze von quaternären Ammoniumbasen.

1. Tetraäthylammoniumpikrat[1]) (Mol.-Gew. 358·21).

$(C_2H_5)_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 3.) Schmp. 255·8°. $d = 1{\cdot}4$.

Tabelle 3. Tetraäthylammoniumpikrat.

G.	V	$C \cdot 10^5$	$\sqrt[2]{C}$	$\varkappa \cdot 10^5$	Korrektur in Prozent	Λ
			$t = 0{\cdot}0°$			
a	35830	2·791	0·005283	0·2886	2·85	103·7
b	28590	3·498	0·005914	0·3621	1·94	103·5
a	18610	5·374	0·007331	0·5513	1·49	102·6
b	14850	6·736	0·008206	0·6877	1·02	102·1
a	9055	11·04	0·01051	1·112	0·77	100·7
b	7224	13·85	0·01177	1·381	0·51	99·76
a	6328	15·81	0·01257	1·569	0·52	99·30
b	5049	19·81	0·01406	1·946	0·36	98·27
a	4269	23·43	0·01531	2·277	0·36	97·21
a	3422	29·22	0·01709	2·816	0·29	96·16
b	3406	29·36	0·01714	2·826	0·25	96·23
b	2730	36·63	0·01914	3·478	0·20	94·95
a	1388	72·06	0·02685	6·480	0·13	89·91
b	1107	90·35	0·03005	7·982	—	88·35
			$t = 25{\cdot}0°$			
c	81360	1·229	0·003505	0·1716	3·72	139·4
c	42260	2·367	0·004865	0·3266	1·96	138·0
d	26980	3·707	0·006073	0·5067	1·40	136·7
c	20560	4·863	0·006972	0·6600	0·97	135·7
e	16540	6·047	0·007776	0·8158	1·06	134·9
c	14370	6·958	0·008343	0·9353	0·69	134·4
d	14020	7·137	0·008448	0·9576	0·75	134·2
f	10020	9·982	0·009991	1·322	0·44	132·5
c	9694	10·31	0·01016	1·365	0·47	132·3
e	8588	11·64	0·01079	1·532	0·57	131·6
c	7771	12·86	0·01134	1·690	0·38	131·3
d	6819	14·67	0·01212	1·903	0·37	129·9
f	5204	19·22	0·01387	2·478	0·23	128·8
d	4765	20·98	0·01448	2·685	0·27	127·9
e	4179	23·93	0·01546	3·035	0·29	126·8
d	3215	31·11	0·01764	3·879	0·18	124·7
c	3151	31·74	0·01781	3·951	0·16	124·5
e	2920	34·24	0·01850	4·245	0·20	124·0
f	2532	39·50	0·01964	4·893	0·12	123·9
e	1970	50·76	0·02253	6·142	0·14	121·0
f	1770	56·50	0·02378	6·819	—	120·7
e	1580	63·31	0·02517	7·504	0·12	118·5
f	1193	83·77	0·02895	9·741	—	116·2
d	1045	95·72	0·03094	10·89	—	113·8
e	640·3	156·2	0·03952	16·78	—	107·4
f	388·0	257·7	0·05077	25·97	—	100·8

[1]) Über die Reindarstellung der den Beständen des Instituts entnommenen Salze vgl. Walden und Birr [Z. physikal. Ch. (A) **144**, 277. 1929] und Walden, Ulich und Birr (Z. physikal. Ch. **130**, 495. 1927).

Tabelle 3 (Fortsetzung).

G.	V	$C \cdot 10^5$	$\sqrt[3]{C}$	$\varkappa \cdot 10^5$	Korrektur in Prozent	Λ
			$t = 50{\cdot}0°$			
g	58640	1·705	0·004130	0·2999	3·31	175·9
g	30460	3·283	0·005731	0·5702	1·72	173·7
h	28550	3·502	0·005919	0·6053	1·24	173·3
h	14830	6·744	0·008212	1·146	0·66	169·9
g	14820	6·747	0·008215	1·147	0·86	169·9
g	10360	9·654	0·009826	1·621	0·61	167·9
h	7216	13·86	0·01177	2·285	0·33	164·9
g	6987	14·31	0·01196	2·371	0·42	165·0
g	5602	17·85	0·01336	2·917	0·34	163·4
h	5031	19·83	0·01406	3·210	0·23	161·9
h	3402	29·40	0·01715	4·633	0·16	157·6
h	2727	36·67	0·01915	5·693	0·13	155·2
g	2271	44·03	0·02098	6·742	0·15	153·1
h	1106	90·44	0·03007	12·91	—	142·8

2. Tetramethylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 302·14).

$(CH_3)_4N[(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 4.)

Das Salz wurde den Beständen des Instituts entnommen. Es wurde mehrmals aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet. Schmp. 313°. Dichte 1·42.

Es wurde eine Stammlösung hergestellt. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels betrug $\varkappa_{25} = 6{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$ und maximal 0·83 % der Leitfähigkeit der verdünntesten Lösung.

Tabelle 4. Tetramethylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
5·610	139·0	47·08	124·2
10·80	136·0	58·72	121·5
22·19	131·1	144·8	109·1
31·76	128·2		

3. Tetraäthylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 165·63).

$(C_2H_5)_4NCl$. (Tabelle 5.)

Das den Beständen des Instituts entnommene Salz wurde mehrmals aus Methyläthylketon umkristallisiert und bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dichte 1·2.

Es wurden zwei Stammlösungen hergestellt. Eigenleitfähigkeit $\varkappa_{25} = 6{\cdot}6$ bzw. $7{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$, maximal 3·24 %.

Tabelle 5. Tetraäthylammoniumchlorid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
1·689	132·5	9·750	123·1
1·722	132·1	14·18	118·5
3·252	129·9	14·45	118·6
3·316	130·2	17·68	116·0
6·682	125·0	18·03	115·6
6·814	126·2	43·61	101·9
9·561	122·1	44·47	101·7

4. Tetraäthylammoniumbromid (Mol.-Gew. 210·1). $(C_2H_5)_4NBr$. (Tabelle 6.)

Wir verwendeten zu den Messungen ein Kahlbaum-Präparat, das aus Aceton umkristallisiert und über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet wurde.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 8{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·38%.

Tabelle 6. Tetraäthylammoniumbromid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
4·613	140·2	38·72	117·3
8·882	135·5	48·29	113·4
18·25	128·4	119·1	94·45
26·11	123·7		

5. Tetraäthylammoniumjodid (Mol.-Gew. 257·09). $(C_2H_5)_4NJ$. (Tabelle 7.)

Das den Beständen des Instituts entnommene Salz wurde zweimal aus Aceton umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dichte 1·56.

Die nachfolgend aufgeführten Messreihen sind mit Methyläthylketon durchgeführt worden, das über die Bisulfitverbindung gereinigt worden war. Die Lösungen waren vollständig farblos.

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 6{\cdot}9$ bzw. $7{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$, maximal 3%.

Tabelle 7. Tetraäthylammoniumjodid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
1·801	152·0	18·86	139·1
3·468	149·9	20·57	138·4
5·200	147·9	29·44	134·5
7·127	146·4	43·64	128·9
10·01	144·3	46·51	128·6
10·20	144·2	54·44	125·5
15·12	141·1	134·3	109·5

Die Messungen von PHILIP und COURTMAN[1]) stimmen mit unseren Messungen in reinstem Methyläthylketon nicht überein, sondern liegen tiefer. Sie stimmen angenähert mit den Werten überein, die wir bei einer Messreihe erhielten, die mit nicht über der Bisulfitverbindung gereinigtem Methyläthylketon ausgeführt wurde. Die Lösungen waren bei dieser Messreihe gelb gefärbt. In der nachstehenden Tabelle haben wir bei runden Konzentrationen den von uns erhaltenen Werten im gewöhnlichen und im über der Bisulfitverbindung gereinigten Methyläthylketon die Werte von PHILIP und COURTMAN gegenübergestellt.

	Lösungsmittel	$v=\infty$	10000	5000	2000	1000
WALDEN und BIRR . .	über $NaHSO_3$ gereinigt, Lösung farblos	157·6[2])	144·2	138·6	127·6	115·7
WALDEN und BIRR . .	nur destilliert, Lösung gelb	152·5[2])	139·2	133·7	122·8	110·7
PHILIP und COURTMAN	—	151·0[2])	136·5	130·3	119·5	109·3

6. Tetraäthylammoniumperchlorat (Mol.-Gew. 229·63).
$(C_2H_5)_4NClO_4$. (Tabelle 8.)

Ein im Institut vorhandenes Präparat wurde aus Aceton-Benzolgemischen umkristallisiert und im Vakuum bei 100° getrocknet. Dichte 1·2.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 6{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·73%.

Tabelle 8. Tetraäthylammoniumperchlorat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
5·785	151·1	48·55	130·7
11·14	147·2	60·56	127·6
22·89	140·2	149·4	109·9
32·75	136·1		

7. Tetraäthylammoniumnitrat (Mol.-Gew. 192·18).
$(C_2H_5)_4NNO_3$. (Tabelle 9.)

Das Salz wurde den Beständen des Instituts entnommen, dann aus Aceton-Benzolgemischen umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd scharf getrocknet.

[1]) PHILIP und COURTMAN, J. chem. Soc. London **97**, 1269. 1910. [2]) Die Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung wurden im $\frac{\Lambda}{\sqrt[3]{v}}$-System graphisch ermittelt.

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 6{\cdot}5$ bzw. $7{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·84%.

Tabelle 9. Tetraäthylammoniumnitrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·586	150·8	15·68	139·2
2·769	150·5	21·71	135·0
4·979	147·9	23·24	133·9
5·331	147·5	27·08	132·5
10·23	142·7	28·98	131·4
10·95	142·3	66·79	117·2
14·64	139·5	71·50	115·6

8. Tetra-n-propylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 414·27).
$(n\text{-}C_3H_7)_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 10.)

Ein im Institut vorhandenes Präparat wurde einmal aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dichte 1·303.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 6{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·54%.

Tabelle 10. Tetra-n-propylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·327	123·4	27·92	114·1
6·404	121·7	34·82	112·7
13·16	118·8	85·90	103·3
18·83	116·9		

9. Tetra-n-propylammoniumjodid (Mol.-Gew. 313·14).
$(n\text{-}C_3H_7)_4NJ$. (Tabelle 11.)

Ein reinstes, von früheren Messungen im Institut her vorhandenes Präparat wurde durch Kristallisation aus Chloroform-Äthergemischen gereinigt und bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 5{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$, maximal 2·11%.

Tabelle 11. Tetra-n-propylammoniumjodid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
1·845	138·4	15·48	129·1
3·551	136·4	19·32	127·5
7.298	133·5	47·63	118·2
10·44	131·7		

10. Tetra-n-propylammoniumperchlorat (Mol.-Gew. 285·68).
$(n\text{-}C_3H_7)_4NClO_4$. (Tabelle 12.)

Reinstes, von früheren Messungen im Institut vorhandenes Präparat wurde aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet.

Eine Stammlösung. Leitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 7{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·23%.

Tabelle 12. Tetra-n-propylammoniumperchlorat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
4·074	140·0	34·19	125·7
7·843	136·9	42·65	123·0
16·12	132·3	105·2	108·7
23·06	129·3		

11. Tetra-n-butylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 470·33).
$(n\text{-}C_4H_9)_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 13.)

Die Darstellung des Salzes wird demnächst an einer anderen Stelle ausführlich beschrieben werden. Das Salz wurde gereinigt durch Umkristallisieren aus wässerigen Äthylalkohollösungen und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° getrocknet. Schmp. 90·3°. Dichte 1·29.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 6{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·47%.

Tabelle 13. Tetra-n-butylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·481	117·7	29·21	108·9
6·702	116·0	36·44	107·4
13·77	113·2	89·89	99·24
19·71	111·5		

12. Tetra-iso-amylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 526·40).
$(iso\text{-}C_5H_{11})_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 14.)

Das Salz wurde in reiner Form den Beständen des Instituts entnommen und einmal aus Äthylenchlorid umkristallisiert. Schmp. 87·2°. Dichte 1·27.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 6{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·21%.

Tabelle 14. Tetra-iso-amylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
4·508	113·2	37·84	103·5
8·680	111·1	47·20	101·8
17·83	108·0	116·4	92·94
25·52	106·4		

13. Tetra-iso-amylammoniumjodid (Mol.-Gew. 425·28).
$(\text{iso-}C_5H_{11})_4NJ$. (Tabelle 15.)

Ein im Institut vorhandenes Präparat wurde aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Schmp. 132°.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 8{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·59%.

Tabelle 15. Tetra-iso-amylammoniumjodid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
1·111	130·0	9·328	124·3
2·140	128·9	11·63	123·3
4·397	127·6	28·70	117·5
6·292	125·8		

Die Lösungen waren farblos. Die Lösungen von Tetraamylammoniumjodid in nicht über der Bisulfitverbindung gereinigtem Methyläthylketon waren gelb und zeigten etwa 10 bis 20% niedrigere Leitfähigkeiten, z. B. $\Lambda_{v\ (v=20000)} = 110$ bzw. 116 statt $\Lambda = 126{\cdot}6$ in über der Bisulfitverbindung gereinigtem Methyläthylketon

14. Tetra-iso-amylammoniumperchlorat (Mol.-Gew. 397·46).
$(\text{iso-}C_5H_{11})_4NClO_4$. (Tabelle 16.)

Zu den Messungen wurde ein im Institut vorhandenes Präparat verwandt, das aus Tetraamylammoniumjodid und Silberperchlorat hergestellt worden war. Es wurde zur Reinigung mehrmals aus Leitfähigkeitswasser umkristallisiert und über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° getrocknet. Schmp. 119°.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 8{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$, maximal 3·11%.

Tabelle 16. Tetra-iso-amylammoniumperchlorat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·163	132·1	18·20	122·3
4·164	130·3	22·64	120·5
8·557	128·0	55·85	110·4
12·29	125·2		

b) Salze von primären, sekundären und tertiären Aminen.

15. Äthylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 274·11).

$(C_2H_5)NH_3[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 17.)

Ein im Institut vorhandenes Präparat wurde aus einer Aceton-Äthylenchloridmischung umkristallisiert und im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dichte 1·6.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 5{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·07%.

Tabelle 17. Äthylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
4·428	120·3	37·16	87·42
8·525	111·3	46·35	83·49
17·52	99·82	114·4	66·28
25·07	94·39		

16. Äthylammoniumbromid (Mol.-Gew. 125·99).

$C_2H_5NH_3Br$. (Tabelle 18.)

Äthylammoniumbromid „Kahlbaum, für wissenschaftliche Zwecke", wurde mehrmals aus der Acetonlösung mit Äther gefällt und dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 5{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·49%.

Tabelle 18. Äthylammoniumbromid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·459	46·61	20·64	23·31
4·733	38·23	25·74	21·41
9·727	30·00	63·49	16·52
13·92	26·39		

17. Äthylammoniumjodid (Mol.-Gew. 176·99).

$C_2H_5NH_3J$. (Tabelle 19.)

Ein Kahlbaumsches Präparat wurde mehrmals aus Aceton mit Äther gefällt und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei erhöhter Temperatur getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Methyläthylketons $\varkappa_{25} = 6{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·97%.

Die Lösungen waren farblos.

Tabelle 19. Äthylammoniumjodid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
5·437	113·6	45·62	64·28
10·47	97·95	56·92	61·10
21·51	79·12	140·4	49·09
30·77	71·61		

18. Iso-butylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 302·14).
(iso-C_4H_9)NH_3[$O(C_6H_2)(NO_2)_3$]. (Tabelle 20.)

Das Präparat wurde den Beständen des Instituts entnommen und im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dichte 1·47.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 6{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·80%.

Tabelle 20. Iso-butylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·103	123·6	26·05	95·85
5·975	118·9	32·40	90·59
12·28	108·6	80·15	72·36
17·57	102·3		

19. Iso-butylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 109·57).
(iso-C_4H_9)NH_3Cl. (Tabelle 21.)

Das Salz, das den Beständen des Instituts entnommen wurde, reinigten wir durch mehrmaliges Fällen aus einer Lösung in absolutem Alkohol mit wasserfreiem Äther. Es wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 7{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$, maximal 11·05%.

Tabelle 21. Iso-butylammoniumchlorid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·316	17·22	27·83	7·71
6·384	12·83	34·71	7·19
13·12	9·69	85·63	5·06
18·77	8·53		

20. Iso-amylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 316·16).
(iso-C_5H_{11})NH_3[$O(C_6H_2)(NO_2)_3$]. (Tabelle 22.)

Das Salz wurde durch Umkristallisieren aus Benzol gereinigt und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet. Schmp. 132·8°. Dichte 1·4.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Methyläthylketons $\varkappa_{25} = 9{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$, maximal 2·24 %.

Tabelle 22. Iso-amylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·485	117·9	29·25	88·69
6·710	113·4	36·49	84·35
13·79	102·2	89·99	66·61
19·72	95·96		

21. Iso-amylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 123·58).
(iso-$C_5H_{11})NH_3Cl$. (Tabelle 23.)

Ein im Institut vorhandenes Präparat wurde durch Umkristallisieren aus Leitfähigkeitswasser gereinigt und dann im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 6{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$, maximal 4·52 %.

Tabelle 23. Iso-amylammoniumchlorid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
4·010	35·49	33·65	19·94
7·720	29·37	41·98	18·59
15·86	24·88	103·5	13·60
22·70	22·61		

22. n-Cetylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 470·33).
(n-$C_{16}H_{33})NH_3[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 24.)

Ein im Institut vorhandenes sehr reines Präparat wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Schmp. 114·7°.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 5{\cdot}0 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·17 %.

Tabelle 24. n-Cetylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·581	105·0	21·66	67·32
4·969	96·10	27·02	63·83
10·21	82·21	66·65	48·55
14·61	75·28		

23. Dimethylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 274·11).
$(CH_3)_2NH_2[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 25.)

Das Präparat wurde aus Alkohol-Acetongemischen umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet. Schmp. 160° bis 161°. Dichte 1·54.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Methyläthylketons $\varkappa_{25} = 6{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·36%.

Tabelle 25. Dimethylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·679	131·5	30·87	95·37
7·082	123·6	38·51	90·53
14·55	111·4	94·99	70·98
20·83	104·0		

24. Diäthylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 302·15).
$(C_2H_5)_2NH_2[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 26.)

Das zu den Messungen verwendete Salz wurde nach mehrmaliger Umkristallisation aus Benzol 30 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° getrocknet. Dichte 1·36.

Eine Grundlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 8{\cdot}1 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·13%.

Tabelle 26. Diäthylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
6·151	116·7	51·62	73·96
11·84	105·4	64·39	69·18
24·33	90·53	158·8	51·29
34·81	82·64		

25. Diäthylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 109·57).
$(C_2H_5)_2NH_2Cl$. (Tabelle 27.)

Das Präparat wurde aus Alkohol-Äthergemischen umkristallisiert und im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet. Dichte 1·2.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Methyläthylketons $\varkappa_{25} = 7{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$, maximal 11·9%.

Tabelle 27. Diäthylammoniumchlorid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·616	23·35	21·93	9·50
5·029	17·83	27·35	8·71
10·43	13·36	67·45	5·78
14·79	11·27		

26. Diäthylammoniumjodid (Mol.-Gew. 201·02).
$(C_2H_5)_2NH_2J$. (Tabelle 28.)

Das Salz wurde aus Alkohol-Äthergemischen umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die nachfolgend aufgeführte Messreihe wurde mit Methyläthylketon durchgeführt, das über die Bisulfitverbindung gereinigt worden war. Die Lösungen waren farblos.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Methyläthylketons $\varkappa_{25} = 6{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·69%.

Tabelle 28. Diäthylammoniumjodid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·778	108·3	31·71	60·22
7·273	94·41	39·55	56·35
14·95	77·56	97·54	39·18
21·38	69·16		

In nicht über die Bisulfitverbindung gereinigtem Methyläthylketon waren die Lösungen gelb gefärbt. Die Leitfähigkeit war zeitlich nicht konstant und war etwa 30% niedriger als die oben angeführten Werte.

27. Di-iso-amylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 386·24).
$(\text{iso-}C_5H_{11})_2NH_2[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 29.)

Ein im Institut vorhandenes Präparat wurde aus Wasser umkristallisiert. Das Salz wurde bei 80° über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Schmp. 94·5°. Dichte 1·29.

Eine Grundlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 7{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·92%.

Tabelle 29. Di-iso-amylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·430	109·5	28·78	73·13
6·603	100·9	35·90	68·55
13·57	87·92	88·55	51·22
19·41	81·08		

28. Di-iso-amylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 193·66).
$(\text{iso-}C_5H_{11})_2NH_2Cl$. (Tabelle 30.)

Ein im Institut vorhandenes, sehr reines Präparat wurde nach Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd zu den Messungen verwendet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Methyläthylketons $\varkappa_{25} = 5{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$, maximal 2·54%.

Tabelle 30. Di-iso-amylammoniumchlorid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
5·685	38·71	47·72	16·33
10·95	30·39	59·53	14·78
22·50	22·79	146·9	9·54
32·19	19·79		

29. Triäthylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 330·18).

$(C_2H_5)_3NH[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 31.)

Ein im Institut vorhandenes Präparat wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 6{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·61%.

Tabelle 31. Triäthylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·106	123·4	26·11	89·97
5·975	117·6	32·57	85·55
12·28	105·8	80·34	66·18
17·61	98·68		

30. Triäthylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 137·59).

$(C_2H_5)_3NHCl$. (Tabelle 32.)

Ein im Institut vorhandenes Präparat wurde nach Umkristallisation aus Aceton-Äther und scharfem Trocknen über Phosphorpentoxyd zu den Messungen verwendet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Methyläthylketons $\varkappa_{25} = 8{\cdot}3 \cdot 10^{-8}$, maximal 9·18%.

Tabelle 32. Triäthylammoniumchlorid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
4·867	15·08	40·85	5·27
9·371	11·28	50·95	4·65
19·26	8·25	125·7	2·13
27·55	6·47		

31. Tri-iso-amylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 456·32).

$(\text{iso-}C_5H_{11})_3NH[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 33.)

Ein reines Präparat war von früheren Messungen her im Institut vorhanden. Es wurde bei erhöhter Temperatur im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 5{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·45%.

Tabelle 33. Tri-iso-amylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·658	108·6	30·70	72·61
7·042	100·1	38·29	68·26
14·47	87·22	94·45	51·41
20·70	80·50		

32. Tri-iso-amylammoniumchlorid (Mol.-Gew. 263·73).
(iso-$C_5H_{11})_3NHCl$. (Tabelle 34.)

Zu den Messungen wurde ein im Institut vorhandenes reines Präparat verwendet, das über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde.

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 5{\cdot}8$ bzw. $8{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$, maximal 3·4%.

Tabelle 34. Tri-iso-amylammoniumchlorid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
1·645	30·01	17·23	14·75
3·168	23·50	19·57	14·30
4·948	21·30	28·01	12·75
6·510	19·64	41·53	11·21
9·315	17·46	42·69	11·03
9·526	17·40	51·80	9·85
13·81	15·91	127·7	4·07

33. Tri-iso-amylammoniumjodid (Mol.-Gew. 355·20).
(iso-$C_5H_{11})_3NHJ$. (Tabelle 35.)

Ein im Institut vorhandenes reines Präparat wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 7{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$, maximal 3·14%.

Tabelle 35. Tri-iso-amylammoniumjodid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·247	102·0	18·86	55·69
4·385	87·12	23·52	51·78
8·888	71·78	58·01	37·01
12·72	64·21		

c) Anorganische Salze.

34. Lithiumpikrat (Mol.-Gew. 234·98).

$Li[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 36.)

Zur Verwendung gelangte ein im Institut vorhandenes reines Präparat. Das Salz wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 6{\cdot}8$ bzw. $7{\cdot}8 \cdot 10^{-8}$, maximal 3·4%.

Tabelle 36. Lithiumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
1·915	103·0	20·05	72·68
3·688	95·02	24·16	68·84
6·106	90·05	34·57	62·63
7·578	88·50	49·46	56·51
10·84	83·11	51·25	55·78
11·76	81·41	63·93	52·04
16·08	76·52	157·7	38·48

35. Natriumpikrat (Mol.-Gew. 251·04).

$Na[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 37.)

Ein reines Präparat wurde über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° getrocknet.

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 7{\cdot}9$ und $9{\cdot}2 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·79%.

Tabelle 37. Natriumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·344	109·2	35·01	80·02
6·439	103·3	39·51	77·61
9·986	98·49	56·50	71·48
13·23	95·22	83·77	64·13
18·93	90·09	86·36	63·84
19·23	89·74	104·6	60·29
28·06	84·04	257·7	45·34

36. Natriumjodid (Mol.-Gew. 149·92).

NaJ. (Tabelle 38.)

Natriumjodid „zur Analyse" wurde aus Aceton umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet.

Wir wiesen schon weiter oben darauf hin, dass das Lösungsmittel, bevor wir es über die Bisulfitverbindung gereinigt hatten, Jodsalze unter Braunfärbung löste (zersetzte?). Wir geben im folgenden zuerst

eine Messreihe mit *NaJ* in über die Bisulfitverbindung gereinigtem Methyläthylketon.

Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 8{\cdot}9 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·37%.

Tabelle 38. Natriumjodid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
4·855	131·9	40·75	117·9
9·348	129·0	50·83	115·4
19·21	124·6	125·4	101·5
27·49	121·6		

In der nachfolgenden Tabelle 39 haben wir bei runder Konzentration unsere Messergebnisse für Jodnatrium in (über die Bisulfitverbindung) gereinigtem Methyläthylketon (I) mit den Werten (III) von Dutoit und Nicollier[1]) und unseren Messergebnissen zusammengestellt, die wir in durch einfache Destillation gereinigtem Methyläthylketon (II) erhielten.

Tabelle 39. Natriumjodid (Äquivalentleitfähigkeiten).

v	I	II	III
	Walden und Birr		Dutoit-Nicollier
∞	139·0	133·8	138·5
20000	131·7	126·7	136·6
10000	128·6	123·6	133·6
5000	124·6	119·5	129·1
2000	118·5	110·7	118·3
1000	106·0	101·4	107·5

Die Messwerte in dem nur durch Destillation gereinigtem Methyläthylketon (II) (die Lösungen von *NaJ* waren gelb gefärbt) liegen tiefer, wie auch in allen übrigen untersuchten Fällen, als die Werte, die wir an farblosen Lösungen in dem über die Bisulfitverbindung gereinigtem Methyläthylketon (I) erhielten. Mit den Werten von Dutoit und Nicollier besteht eine Übereinstimmung nur im Grenzwert.

37. Kaliumpikrat (Mol.-Gew. 267·14).

$K[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 40.)

Ein im Institut vorhandenes reines Präparat wurde zu den Messungen verwendet.

[1]) Dutoit und Nicollier, Z. Elektrochem. **12**, 643. 1906. Es ist zu beachten, dass Dutoit seinen Grenzwert „durch unmittelbare Beobachtung, nicht durch Extrapolation", erhält!

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Methyläthylketons $\varkappa_{25} = 6{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·23 %.

Tabelle 40. Kaliumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
4·370	122·0	36·67	100·4
8·414	117·0	45·75	97·27
17·29	110·3	112·8	81·56
24·74	106·0		

38. Kaliumjodid (Mol.-Gew. 166·02).

KJ. (Tabelle 41.)

Das den Beständen des Instituts entnommene Salz wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet.

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 10 \cdot 10^{-8}$, maximal 5·7 %.

Tabelle 41. Kaliumjodid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
4·103	139·2	34·43	123·7
7·900	136·4	42·95	120·7
16·24	131·1	105·9	106·8
23·23	127·9		

Mit den Messungen von Philip und Courtman[1]) besteht keine Übereinstimmung: ihr Grenzwert ist $\Lambda_\infty = 115{\cdot}5$, unser Wert $\Lambda_\infty = 148{\cdot}0$.

39. Silberpikrat (Mol.-Gew. 335·92).

$Ag[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 42.)

Ein im Institut vorhandenes reines Präparat wurde nach scharfem Trocknen im Vakuum zu den Messungen verwendet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Methyläthylketons $\varkappa_{25} = 8{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$.

Tabelle 42. Silberpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
0·6779	126·5	5·690	112·8
1·305	123·6	7·098	109·8
2·682	118·8	17·51	96·20
3·838	117·3		

[1]) Philip und Courtman, J. chem. Soc. London **97**, 1269. 1910.

40. Bariumperchlorat (Mol.-Gew. 336·3).

$^1/_2 Ba(ClO_4)_2$. (Tabelle 43.)

Das den Beständen des Instituts entnommene Präparat wurde über Phosphorpentoxyd bei 140° im Vakuum scharf getrocknet.

Drei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 6{\cdot}6$ bzw. $6{\cdot}8$ bzw. $7{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$, maximal 4·9%.

In der Tabelle sind die Konzentrationen C und ebenso die Äquivalentleitfähigkeiten Λ auf Äquivalente = $^1/_2$Mol pro Liter bezogen.

Tabelle 43. Bariumperchlorat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
1·486	90·42	12·47	64·42
2·081	84·43	15·55	62·38
2·860	80·74	17·46	62·37
4·005	74·74	21·78	59·85
5·790	71·60	22·91	59·89
5·876	71·74	32·77	56·61
8·231	68·55	38·35	55·37
8·409	68·85	48·59	53·62
11·14	66·00	53·73	52·31
11·78	65·42	60·60	51·53
		149·5	41·28

41. Cadmiumpikrat (Mol.-Gew. 568·48).

$^1/_2 Cd[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 44.)

Ein im Institut vorhandenes reines Präparat wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet.

Drei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 6{\cdot}5$, $7{\cdot}5$ und $8{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$, maximal 7·2%.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Konzentrationen und Leitfähigkeiten auf $^1/_2$ Mol pro Liter bezogen.

Tabelle 44. Cadmiumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
0·7886	116·2	6·241	59·10
0·8584	113·0	7·204	55·80
1·518	101·0	8·932	52·23
1·581	100·2	8·986	51·44
1·653	99·61	13·24	44·34
3·038	78·05	16·51	40·29
3·120	76·81	20·36	36·21
3·396	75·60	22·17	35·04
4·465	65·73	40·74	23·92
4·793	64·71		

42. Cadmiumjodid (Mol.-Gew. 366·24).

$^1/_2\ CdJ_2$. (Tabelle 45.)

Cadmiumjodid (Kahlbaum) wurde aus Methyläthylketon umkristallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet.

Eine Messreihe. Eigenleitfähigkeit $\varkappa_{25} = 7{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$, maximal 5·4%.

In der Tabelle sind die Konzentrationen und Leitfähigkeiten auf $^1/_2$ Mol pro Liter bezogen.

Tabelle 45. Cadmiumjodid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
3·180	44·46	26·69	35·04
6·122	40·74	33·29	34·37
12·58	37·04	82·12	31·49
18·00	36·33		

Dutoit und Aston[1]) fanden für CdJ_2 folgende Werte (umgerechnet):

$v =$	64	128
$\Lambda =$	5·96	5·86.

43. Quecksilberchlorid (Mol.-Gew. 271·5).

$^1/_2\ HgCl_2$. (Tabelle 46.)

Mercurichlorid „zur Analyse Kahlbaum" wurde im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Methyläthylketons $\varkappa_{25} = 8{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$, maximal 3·5%.

C und Λ sind in der folgenden Tabelle 46 auf $^1/_2$ Mol pro Liter bezogen.

Tabelle 46. Quecksilberchlorid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
8·217	30·00	68·96	24·10
15·82	28·89	86·02	23·12
32·51	27·00	212·1	18·55
46·51	25·80		

Dutoit und Aston[1]) fanden für Mercurichlorid folgende Werte:

$v =$	16	32
$\Lambda =$	0·465	0·760

[1]) Dutoit und Aston, C. r. 125, 240. 1897.

44. Quecksilberjodid (Mol.-Gew. 454·44). $^1/_2 HgJ_2$. (Tabelle 47.)

Reinstes HgJ_2 (Kahlbaum) wurde aus Benzol mehrmals umkristallisiert und dann im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 6{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$, maximal 18·5%.

C und Λ auf $^1/_2$ Mol pro Liter bezogen.

Tabelle 47. Quecksilberjodid.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
9·093	3·871	76·33	1·171
17·51	2·796	95·19	1·038
35·97	1·782	234·8	0·777
51·47	1·469		

Λ_v-Werte bei runden Konzentrationen.

In Tabelle 48 sind zwecks besserer Übersicht die Äquivalentleitfähigkeiten bei runden Konzentrationen zwischen 500 und 50000 Litern

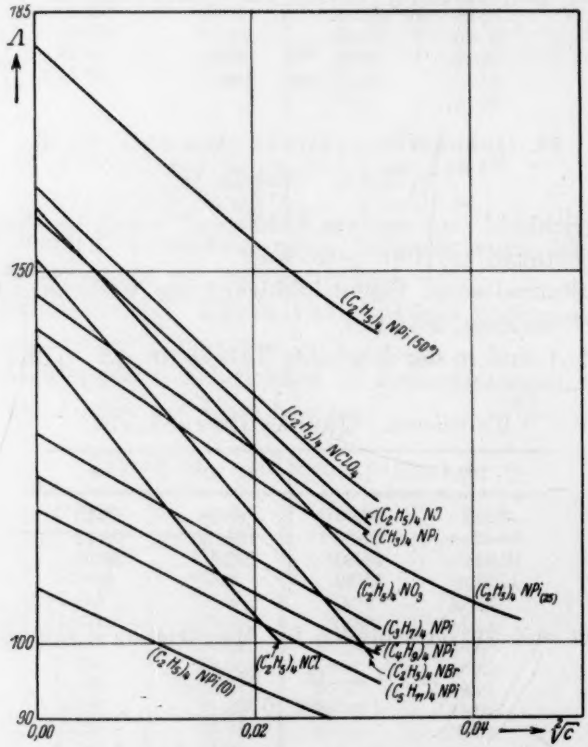

Fig. 1. Salze der quaternären Ammoniumbasen.

Tabelle 48.

Λ_v-Werte bei runden Konzentrationen (Methyläthylketon).

Salz	$t°$	$v=\infty$	50000	20000	10000	5000	2000	1000	500
Tetramethylammoniumpikrat	25	147·0	142·1	139·5	136·4	132·2	123·5	114·7	—
Tetraäthylammoniumpikrat	0	107·4	104·5	102·8	100·9	98·2	92·8	87·3	—
	25	142·8	138·2	135·5	132·5	128·3	121·5	113·4	103·3
	50	180·8	175·4	171·7	167·6	161·9	151·5	141·4	—
Tetraäthylammoniumchlorid	25	140·7	132·3	127·5	122·1	114·4	99·9	—	—
Tetraäthylammoniumbromid	25	151·7	144·0	139·5	134·4	128·2	113·0	98·4	—
Tetraäthylammoniumjodid	25	157·6	151·6	148·1	144·2	138·6	127·6	115·7	—
Tetraäthylammoniumperchlorat	25	161·8	—	151·9	147·7	142·1	130·6	118·8	—
Tetraäthylammoniumnitrat	25	159·0	151·7	147·5	142·7	136·2	122·7	108·2	—
Tetra-n-propylammoniumpikrat	25	128·2	124·5	122·4	119·8	116·5	109·4	101·8	—
Tetra-n-propylammoniumjodid	25	143·1	138·1	135·2	131·8	127·3	117·9	—	—
Tetra-n-propylammoniumperchlorat	25	147·3	—	139·1	135·6	130·6	120·7	109·6	—
Tetra-n-butylammoniumpikrat	25	122·4	—	116·8	114·5	111·2	104·7	98·5	—
Tetra-iso-amylammoniumpikrat	25	118·1	—	112·8	110·6	107·5	101·4	94·7	—
Tetra-iso-amylammoniumjodid	25	133·0	128·9	126·6	123·9	120·2	112·9	—	—
Tetra-iso-amylammoniumperchlorat	25	137·2	132·1	129·2	126·0	121·4	112·3	—	—
Äthylammoniumpikrat	25	147	—	119·2	109·3	96·9	82·5	78·7	—
Äthylammoniumbromid	25	(156)	50·0	37·6	29·7	23·6	17·5	—	—
Äthylammoniumjodid	25	161	—	115·6	98·4	81·5	63·0	53·2	—
iso-Butylammoniumpikrat	25	139	—	119·8	111·5	100·6	82·1	73·3	—
iso-Butylammoniumchlorid	25	(137)	—	15·0	10·8	8·4	6·4	4·7	—
iso-Amylammoniumpikrat	25	134·9	—	115·3	107·0	95·7	77·6	65·8	—
iso-Amylammoniumchlorid	25	(133)	—	33·5	27·9	23·6	17·9	13·7	—
n-Cetylammoniumpikrat	25	127	—	96·8	83·2	69·6	53·9	—	—
Dimethylammoniumpikrat	25	151	—	138·1	118·5	105·3	84·5	69·9	—
Diäthylammoniumpikrat	25	144	—	118·9	108·6	95·2	75·1	59·2	—
Diäthylammoniumchlorid	25	(142)	—	17·9	13·4	9·8	7·0	—	—
Diäthylammoniumjodid	25	159	—	103·0	87·0	70·5	51·6	38·6	—
Di-iso-amylammoniumpikrat	25	132·5	—	105·4	94·2	81·0	61·9	50·3	—
Di-iso-amylammoniumchlorid	25	(130)	—	41·5	32·0	24·2	16·2	11·5	—
Triäthylammoniumpikrat	25	141	—	119·2	108·6	95·3	75·5	—	—
Triäthylammoniumchlorid	25	(139)	—	15·5	10·9	8·2	4·9	2·5	—
Tri-iso-amylammoniumpikrat	25	129·7	—	105·2	94·2	81·5	62·7	51·2	—
Tri-iso-amylammoniumchlorid	25	(127·6)	—	21·4	17·1	14·3	9·9	4·8	—
Tri-iso-amylammoniumjodid	25	144·5	—	86·5	69·4	55·2	39·2	—	—
Lithiumpikrat	25	118·2	103·4	94·9	84·0	72·5	56·2	44·1	—
Natriumpikrat	25	124	—	106·6	97·6	89·5	73·6	61·3	49·2
Natriumjodid	25	139	—	131·7	128·6	124·6	118·5	106·0	—
Kaliumpikrat	25	133	—	121·1	115·6	107·5	95·7	83·8	—
Kaliumjodid	25	148	—	139·0	134·6	129·6	118·5	107·7	—
Silberpikrat	25	134	121·2	112·6	105·3	93·6	—	—	—
Bariumperchlorat	25	—	84·8	73·6	66·7	61·0	52·9	46·3	—
Cadmiumpikrat	25	152	91·1	64·2	50·4	36·2	—	—	—
Cadmiumjodid	25	(167)	—	42·0	38·0	35·7	33·1	—	—
Mercurichlorid	25	—	—	—	29·7	28·3	25·4	22·5	19·1
Mercurijodid	25	—	—	—	3·6	1·6	1·5	1·0	0·8

zusammengestellt. Die Werte wurden graphisch im $\Lambda - \sqrt[3]{c}$-Koordinatensystem ermittelt, und zwar wurden nur solche Werte in die

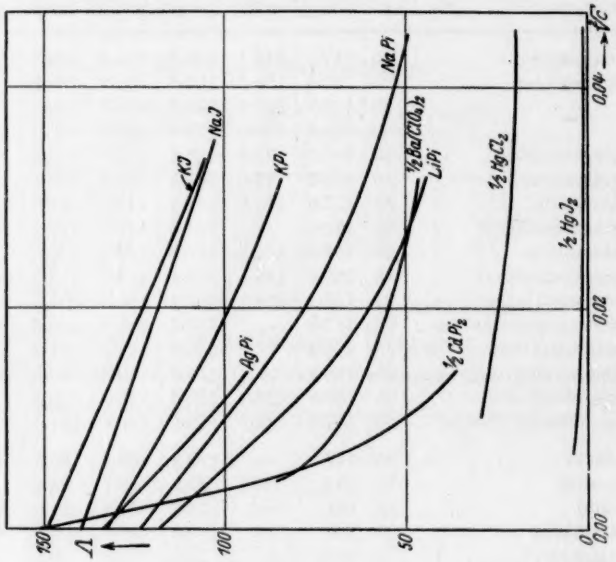

Fig. 3. Anorganische Salze.

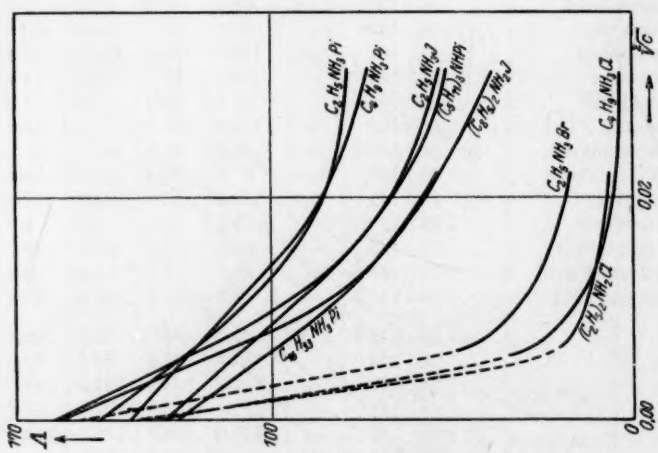

Fig. 2. Salze der mono- bis trialkylierten Amine.

Tabelle aufgenommen, die innerhalb der Grenzen der von uns gemessenen Verdünnungen liegen. Die Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung wurden nach dem Quadratwurzelgesetz extra-

poliert. Bei den schwachen Salzen, bei denen eine Extrapolation wegen der Steilheit der Kurven nicht möglich war, wurde die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung soweit als möglich aus den Ionenbeweglichkeiten berechnet (siehe weiter unten). Diese Werte sind in der Tabelle eingeklammert.

Die wesentlichsten Salze sind in übersichtlicher Darstellung in den Fig. 1 (S. 26) bis 3 (S. 28) wiedergegeben.

B. Aceton.

Das Lösungsmittel „Aceton aus der Bisulfitverbindung" wurde längere Zeit über entwässertem Kaliumcarbonat getrocknet und dann in einer Normalschliffapparatur mehrmals destilliert. Wir erhielten auf diese Weise ohne Durchlüftung ein Solvens mit einer Leitfähigkeit $\varkappa_{25} = 5{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$.

Die Ausführung der Messungen war die gleiche wie beim Methyläthylketon.

Messergebnisse.

1. Tetra-n-propylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 414·27).
$(n\text{-}C_3H_7)_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 49.)

Eine Stammlösung. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 5{\cdot}6 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·72%.

Tabelle 49. Tetra-n-propylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·043	155·3	17·14	149·6
3·932	154·1	21·38	148·5
8·081	152·9	52·74	142·3
11·56	151·1		

Walden, Ulich und Busch[1]) erhielten für Tetrapropylammoniumpikrat etwa 1% tiefer liegende Werte.

2. Tetra-n-butylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 470·33).
$(n\text{-}C_4H_9)_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 50.)

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels ${}_{25}\varkappa = 5{\cdot}4$ und $6{\cdot}4 \cdot 10^{-8}$, maximal 2·81%.

---

[1]) Walden, Ulich und Busch, Z. physikal. Ch. **123**, 444. 1926.

Tabelle 50. Tetra-n-butylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
1·235	152·4	12·93	147·0
2·379	151·5	13·41	147·2
3·388	150·1	19·18	145·7
4·888	150·0	28·44	143·5
6·524	149·4	31·90	142·9
6·993	149·1	35·47	142·1
10·37	147·9	87·50	135·0

3. Tetra-iso-amylammoniumpikrat (Mol.-Gew. 526·40).

$(\text{iso-}C_5H_{11})_4N[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 51.)

Zwei Stammlösungen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 6{\cdot}2$ und $6{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$, maximal 1·80%.

Tabelle 51. Tetra-iso-amylammoniumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
2·336	144·6	19·61	138·9
4·359	143·4	24·46	137·7
4·499	143·3	24·74	137·4
8·392	141·9	36·59	135·6
9·245	141·6	45·63	134·3
13·23	140·5	60·34	132·5
17·25	139·6	112·6	127·2

4. Lithiumpikrat (Mol.-Gew. 234·98).

$Li[O(C_6H_2)(NO_2)_3]$. (Tabelle 52.)

Zwei Messreihen. Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels $\varkappa_{25} = 6{\cdot}4$ und $6{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$, maximal 0·91%.

Tabelle 52. Lithiumpikrat.

$C \cdot 10^5$	Λ	$C \cdot 10^5$	Λ
5·064	137·7	42·50	111·9
5·330	137·6	44·37	111·3
9·750	132·9	53·02	107·7
10·26	132·8	55·80	106·9
20·04	124·6	130·7	88·76
21·09	124·0	137·6	86·46
28·67	119·9		
30·17	118·7		

Die Messungen von Walden, Ulich und Busch (loc. cit.) liegen etwa 3 bis 4% höher als die oben tabellierten Werte.

Nachstehend haben wir die aus obigen Messungen interpolierten Λ_v-Werte bei runden Konzentrationen zusammengestellt.

Tabelle 53. Λ_v-Werte bei runden Konzentrationen (Aceton).

Salz	$t°$	$v=\infty$	50000	20000	10000	5000	2000	1000
Tetra-n-propylammoniumpikrat.	25	158·2	157·2	153·5	151·4	148·8	143·4	—
Tetra-n-butylammoniumpikrat .	25	154·7	151·7	150·0	148·1	145·3	139·9	133·7
Tetra-iso-amylammoniumpikrat.	25	147·3	144·7	143·1	141·3	138·8	133·8	—
Lithiumpikrat	25	151·0	142·7	137·8	132·2	124·6	109·2	92·6

II. Theoretischer Teil.

1. Ermittlung der Grenzleitfähigkeit.

Wie schon früher für Aceton und die weiteren im hiesigen Institut untersuchten Lösungsmittel nachgewiesen wurde, stellt das Quadratwurzelgesetz von KOHLRAUSCH eine geeignete Methode zur Ermittlung der Leitfähigkeit in unendlicher Verdünnung dar. Den Beweis der Gültigkeit dieses Gesetzes erbringen wir in Methyläthylketon durch Gegenüberstellung der gemessenen Λ_v-Werte (Λ_{ges}) von Tetraäthylammoniumpikrat bei 25° und der nach der Quadratwurzelformel $\Lambda_\infty = \Lambda_v + a\sqrt{c}$ berechneten Werte (Λ_{ber}). Wir setzen für $\Lambda_\infty = 142{\cdot}8$ und für $a = 1030$. V bedeutet die Verdünnung in Mol pro Liter. In der letzten Spalte sind die Abweichungen der berechneten Leitfähigkeiten von den gemessenen angegeben.

Tabelle 54. Prüfung der Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes in Methyläthylketon am Tetraäthylammoniumpikrat (25°).

V	Λ_{ges}	Λ_{ber}	Differenz	V	Λ_{ges}	Λ_{ber}	Differenz
81380	139·4	139·3	+0·1	5204	128·8	128·6	+0·2
42260	138·0	137·8	+0·2	4765	127·9	127·8	+0·1
26980	136·7	136·7	0·0	4179	126·8	126·8	0·0
20560	135·7	135·6	+0·1	3215	124·7	124·6	0·1
16540	134·9	134·8	+0·1	3151	124·5	124·5	0·0
. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .	. . . . .
14370	134·4	134·4	0·0	2920	124·0	123·8	+0·2
10020	132·5	132·5	0·0	2532	123·9	122·7	+1·2
9694	132·3	132·3	0·0	1970	121·0	119·6	+1·4
8588	131·6	131·7	−0·1	1193	116·2	114·0	+2·2
7771	131·3	131·2	−0·1	640·3	107·4	102·1	+5·3
6819	129·9	130·1	−0·2	388·0	100·8	90·6	+10·2

Die obige Tabelle bestätigt die nach unseren bisherigen Erfahrungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln zu erwartende Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes in Methyläthylketon. Prüft man auf die gleiche Weise die anderen untersuchten Salze, so erhält man dasselbe

Ergebnis. Nur die sogenannten „schwachen" Salze, wie z. B. die Chloride der nicht vollständig substituierten Amine, ordnen sich dieser Gesetzmässigkeit nicht unter, da wir die Messungen nicht in die Verdünnungen vortreiben konnten, in denen die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes für diese Salze beginnt. Es ist also berechtigt, die Bestimmung der Leitfähigkeit in unendlicher Verdünnung für die „starken" Salze mit Hilfe des Quadratwurzelgesetzes vorzunehmen. Bei den „schwachen" Salzen ist eine Extrapolation unmöglich. Wir sind in diesem Falle auf die Berechnung von Λ_∞ mit Hilfe der Ionenbeweglichkeiten (siehe weiter unten) angewiesen.

Wie die Tabelle 54 zeigt, hört die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes bei Tetraäthylammoniumpikrat bei etwa $\geqq 3000$ Litern Verdünnung auf. Nach WALDEN[1]) haben wir die Möglichkeit, die untere Gültigkeitsgrenze des Quadratwurzelgesetzes für starke Salze in verschiedenen Lösungsmitteln nach der Formel $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{v} = K$ zu berechnen. Setzen wir die entsprechenden Werte ein, $K = 272$, $\varepsilon = 18{\cdot}5$, so erhalten wir $v = 3180$ Liter, also eine sehr befriedigende Übereinstimmung zwischen berechnetem und experimentell gefundenem Resultat.

2. Die Stärke der untersuchten Salze.

Es war schon früher gezeigt worden[2]), dass die in Wasser und in den wasserähnlichen Lösungsmitteln (Hydroxylgruppe), wie Methylalkohol und Äthylalkohol, sich uniform verhaltenden typischen starken Elektrolyte in Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril, Äthylenchlorid oder im Schmelzfluss sich in mindestens zwei Klassen von Elektrolyten scheiden, die wir als die „starken" und „schwachen" bezeichneten. Zu diesen differenzierenden Lösungsmitteln, welche die individuellen Eigenschaften der darin gelösten Salze hervortreten lassen, gehört auch das Methyläthylketon, wie schon aus der graphischen Darstellung der Messergebnisse und aus der Zusammensetzung der Λ-Werte bei runden Konzentrationen ersichtlich ist. Einen Begriff von der Stärke des Differenzierungsvermögens des Methyläthylketons vermittelt uns eine Gegenüberstellung der Λ_v-Werte bei $v = 2000$ von zwei

---

[1]) WALDEN, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 104. 1929. (A) **144**, 418. 1929.

[2]) WALDEN, Elektrochemie nichtwässeriger Lösungen, Kap. IV, A. Leipzig 1924. WALDEN, Leitvermögen der Lösungen, Bd. II, S. 315. WALDEN, ULICH und BUSCH, Z. physikal. Ch. **123**, 429. 1926. WALDEN, ULICH und BIRR, Z. physikal. Ch. **131**, 32. 1927. WALDEN und BUSCH, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 104. 1929. WALDEN und BIRR, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 298. 1929.

typischen ein-ein-wertigen Elektrolyten im Methyläthylketon und Methylalkohol[1]).

	$CH_3COC_2H_5$	CH_3OH
$(C_2H_5)_4NPi$ . . .	121·1	98·1
$(C_2H_5)_2NH_2Cl$.	7·0	100·5

Dem Methylalkohol, mit nahezu gleichen Äquivalentleitfähigkeiten der beiden Salze, steht das Methyläthylketon gegenüber, in dem aus dem Verhältnis der Leitfähigkeiten 1:1 in Methylalkohol ein Verhältnis 1:18 wird. Aus der graphischen Darstellung ersehen wir, dass in Methyläthylketon, beginnend mit einem flachen Neigungswinkel bei den Pikraten der tetraalkylierten Ammoniumbasen, die Neigung der Grenzgeraden immer stärker zunimmt (Pikrate und Jodide der unvollständig substituierten Ammoniumbasen und anorganische Salze) und einem ausserordentlich steilen Abfall der Λ_v-Werte mit steigender Konzentration bei den Chloriden der mono- bis trialkylierten Ammoniumbasen bedingt.

Wir wollen das so verschiedenartige Verhalten der Salze im Methyläthylketon, die man alle in Wasser und in den Alkoholen als typische starke Salze kennt, einerseits mit Hilfe des Neigungswinkels ihrer Leitfähigkeitskurven, andererseits durch Prüfung der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes näher untersuchen.

Neben der Bestimmung der Neigung der Grenzgeraden aus den experimentellen Daten $\left(a = \frac{\Lambda_\infty - \Lambda_v}{\varepsilon\sqrt{c}}\right)$ gibt es zwei Wege zur Berechnung dieser Grösse:

Nach WALDEN[2]) lässt sich der Neigungswinkel der Grenzgeraden bestimmen nach der OSTWALD-WALDEN-BREDIGschen Regel

$$\Lambda_\infty - \Lambda_v = \frac{K \cdot n_1 \cdot n_2}{\varepsilon \cdot \eta \cdot v^{1/2}},$$

also $a = \frac{K \cdot n_1 \cdot n_2}{\varepsilon \cdot \eta}$, wo K eine Konstante ($= 65{\cdot}7$), ε die Dielektrizitätskonstante, n die Wertigkeit der Ionen und η die Viscosität des Lösungsmittels bedeutet.

Eine weitere Berechnungsmöglichkeit gibt die DEBYE-HÜCKEL-

[1]) Die Λ-Werte in Methylalkohol sind der Arbeit von WALDEN, ULICH und LAUN (Z. physikal. Ch. **114**, 295. 1924) entnommen. [2]) WALDEN, Z. physikal. Ch. **108**, 341. 1924; (A) **140**, 104. 1929. Z. anorg. Ch. **115**, 81. 1921.

Onsagersche Theorie, nach der man Λ_∞ durch den Ausdruck darstellen kann:

$$\Lambda_\infty = \Lambda_v + \left[\frac{0{\cdot}818 \cdot 10^6}{(\varepsilon . T)^{3/2}} z^2 \cdot \Lambda_\infty + \frac{82z}{\eta \cdot (\varepsilon \cdot T)^{1/2}}\right] \sqrt{c}.$$

Wir erhalten dann also für

$$a = \frac{0{\cdot}818 \cdot 10^6}{(\varepsilon \cdot T)^{3/2}} z^2 \Lambda_\infty + \frac{82z}{\eta \cdot (\varepsilon \cdot T)^{1/2}},$$

worin z die Wertigkeit der Ionen bedeutet.

Wir haben in der Tabelle 55 neben dem experimentell gefundenen Neigungswinkel (a_{gef}) zur Prüfung dieser beiden Berechnungsmöglichkeiten den nach Walden (a_v) und den nach Debye-Hückel-Onsager (a_D) berechneten Neigungswinkel aufgeführt. Weiter fügen wir noch $\frac{a}{\Lambda_\infty}$ hinzu. Die Salze wurden in der Tabelle nach steigendem Neigungswinkel angeordnet.

Die Tabelle 55 zeigt uns die ausserordentlich starke Änderung des Neigungswinkels der Leitfähigkeitskurven der gemessenen Salze. Die Neigung der schwächsten Salze ist also 20mal so gross wie die der Pikrate der tetraalkylierten Ammoniumbasen. Es ergibt sich hier also das gleiche Bild wie in Aceton, Äthylenchlorid oder Acetonitril, d. h. wir können in Methyläthylketon typische Elektrolyte, die sich in Wasser und in den Alkoholen gleichartig verhalten, je nach ihrer Konstitution in Salze mit flachem Neigungswinkel und in Salze mit steilem Verlauf der Λ-Kurven zerlegen. Zu den „starken" Salzen gehören etwa alle Salze der tetraalkylierten Ammoniumbasen, weiterhin Kaliumpikrat und Kaliumjodid, also in der Tabelle 55 die Salze 1 bis 16. An diese schliessen sich die Salze mit einem mittleren Neigungswinkel an ($a = 2000$ bis 7000). Sie erreichen schon bei verhältnismässig geringen Verdünnungen die Quadratwurzelgerade. Diese Gruppe setzt sich hauptsächlich aus den Pikraten und Jodiden der nicht vollständig substituierten Ammoniumbasen zusammen, ausserdem gehören dazu Lithiumpikrat, Natriumpikrat und Silberpikrat (Salze 17 bis 31). Die „schwachen" Salze mit einem Neigungswinkel >10000 (Salze 32 bis 39) sind die Chloride der nicht vollständig substituierten Amine, sowie Cadmiumpikrat und -jodid, weiterhin das nicht in der Tabelle aufgeführte Bariumperchlorat. Die Salze in diesen drei Gruppen sind bis auf geringe Verschiebungen die gleichen wie in Aceton und den anderen differenzierenden Lösungsmitteln.

Tabelle 55.

Konstanten der Grenzgeraden.

Salz	$t°$	Λ_∞	$a_{\text{gef.}}$	$\frac{a_{\text{gef}}}{\Lambda_\infty}$	a_w	a_D
1. Tetra-iso-amylammoniumpikrat	25	118·1	750	6·35	910	520
2. Tetra-n-butylammoniumpikrat	25	122·4	790	6·51	910	525
3. Tetra-n-propylammoniumpikrat	25	128·2	800	6·22	910	540
4. Tetra-iso-amylammoniumjodid	25	133·0	910	8·09	910	550
5. Tetraäthylammoniumpikrat	25	142·8	1030	7·16	910	565
	0	107·4	770	7·20	600[1]	410[1]
	50	180·8	1320	7·30	1320[1]	730[1]
6. Tetramethylammoniumpikrat	25	147·0	1060	7·20	910	575
7. Tetra-iso-amylammoniumperchlorat	25	137·2	1120	8·09	910	555
8. Tetra-n-propylammoniumjodid	25	143·1	1130	7·89	910	570
9. Tetra-n-propylammoniumperchlorat	25	147·3	1170	8·01	910	575
10. Tetraäthylammoniumjodid	25	157·6	1340	8·50	910	595
11. Kaliumjodid	25	148·0	1340	9·05	910	575
12. Tetraäthylammoniumperchlorat	25	161·8	1410	8·71	910	605
13. Tetraäthylammoniumnitrat	25	159·0	1630	10·2	910	600
14. Tetraäthylammoniumbromid	25	151·7	1730	11·4	910	585
15. Kaliumpikrat	25	133·0	1740	13·1	910	550
16. Tetraäthylammoniumchlorid	25	140·7	1860	13·2	910	560
17. Tri-iso-amylammoniumpikrat	25	129·7	2450	18·9	910	540
18. Natriumpikrat	25	124	2640	21·3	910	530
19. iso-Butylammoniumpikrat	25	139·0	2750	19·8	910	560
20. iso-Amylammoniumpikrat	25	134·9	2790	20·7	910	550
21. Silberpikrat	25	134	2870	21·5	910	550
22. Dimethylammoniumpikrat	25	151	3250	21·5	910	585
23. Triäthylammoniumpikrat	25	141·2	3260	23·1	910	565
24. Lithiumpikrat	25	118·2	3420	28·9	910	520
25. Diäthylammoniumpikrat	25	144	3540	24·6	910	570
26. Äthylammoniumpikrat	25	147	3780	25·7	910	575
27. Di-iso-amylammoniumpikrat	25	132·5	3830	28·9	910	545
28. n-Cetylammoniumpikrat	25	127	4480	35·2	910	535
29. Äthylammoniumjodid	25	161	6260	38·9	910	605
30. Diäthylammoniumjodid	25	159	7200	45·3	910	600
31. Tri-iso-amylammoniumjodid	25	144·5	7510	52·0	910	570
32. Di-iso-amylammoniumchlorid	25	(130)	~ 9800	~ 75	910	540
33. Cadmiumpikrat	25	152	10160	67	1820	1580[2]
34. iso-Amylammoniumchlorid	25	(133)	~10500	~ 79	910	550
35. Tri-iso-amylammoniumchlorid	25	(127·6)	~11050	~ 87	910	535
36. Äthylammoniumbromid	25	(156)	~12630	~ 81	910	595
37. iso-Butylammoniumchlorid	25	(137)	~12700	~ 93	910	555
38. Diäthylammoniumchlorid	25	(142)	~12860	~ 91	910	565
39. Cadmiumjodid	25	(167)	~14000	~ 85	1820	1670[2]

[1]) Berechnet unter Einsetzung der Werte η_0 bzw. η_{50} und $\varepsilon_0 = 21$, $\varepsilon_{50} = 16$ in die entsprechenden Formeln. [2]) Berechnet nach der ONSAGERschen Formel unter Berücksichtigung der Wertigkeit der Ionen.

Wir wollen im folgenden an Hand der Tabelle 55 den experimentell gefundenen Neigungswinkel mit dem nach WALDEN und nach DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER berechneten a-Werten vergleichen. Der Neigungswinkel nach WALDEN (a_w) berechnet (~ 900) stimmt bei den starken Salzen (1—11) mit dem experimentell bestimmten überein. Ebenso ist die Temperaturabhängigkeit des Neigungswinkels bei Tetraäthylammoniumpikrat gut wiedergegeben. Die nach der ONSAGERschen Formel berechneten Werte (a_D) liegen bei den starken Salzen etwa 50% tiefer als die experimentell gefundenen. Da es sich hier um ein Lösungsmittel mit einer DK < 30 handelt, ist eine Abweichung der Λ_v-Kurven nach unten von der ONSAGERschen Grenzgeraden nach dieser Theorie vorauszusehen und könnte eine Erklärung durch die bei sinkender DK des Lösungsmittels immer stärker um sich greifende „Ionenassoziation" finden[1]). Eine sichere Unterscheidung zwischen undissoziierten Molekülen und assoziierten Ionen, um die es sich bei der Abweichung der starken Salze von der ONSAGERschen Grenzgeraden handeln könnte, ist bisher allerdings unmöglich. Bei den mittelstarken und schwachen Salzen versagen beide Berechnungsmöglichkeiten gleichartig.

Für Aceton erhalten wir für die starken Salze folgendes Bild:

	a_{gef}	a_w	a_D
(iso-$C_5H_{11})_4NPi$	600	982	567
(n-$C_4H_9)_4NPi$. .	660	982	579
(n-$C_3H_7)_4NPi$. .	680	982	585
$(C_2H_5)_4NPi$ . . .	954	982	616
$(CH_3)_4NPi$ . . .	1020	982	630

Die ONSAGERsche Formel ergibt angenähert richtige Werte bei dem Tetraamylammoniumpikrat, während die WALDENsche Formel Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten bei den Salzen mit kleineren Alkylen [$(CH_3)_4NPi$ und $(C_2H_5)_4NPi$] zeigt.

Bei der Vorausberechnung der Neigung der Leitfähigkeitskurven in Methyläthylketon erhalten wir ein ähnliches Bild wie in den anderen untersuchten nichtwässerigen Lösungsmitteln. Es gelingt wohl bei dem einen oder anderen Salz oder bei einzelnen Salzgruppen, die Neigung der Leitfähigkeitskurve angenähert richtig vorauszusagen, aber es ist generell unmöglich, da, wie WALDEN[2]) in seiner kürzlich ver-

[1]) Vgl. ULICH und BIRR, Z. angew. Ch. **41**, 1077. 1928. WALDEN, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 16. 1930. [2]) WALDEN, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 48. 1930.

öffentlichten Untersuchung dieser Frage darauf hinwies, die in diese Gleichungen eingeführten physikalischen Konstanten des Solvens (ε, η, T) und des gelösten Stoffes (z, Λ_∞) die chemische Natur der Lösungspartner nicht erschöpfend wiederzugeben vermögen. Das so einheitliche Verhalten der Elektrolyte in Wasser ändert sich vollständig beim Übergang in das Gebiet der nichtwässerigen, differenzierenden Lösungsmittel, in denen die durch die üblichen physikalischen Konstanten nicht wiederzugebenden verschiedenen chemischen Charaktere der einzelnen Salze (durch Konstitution usw. bedingt) zum Vorschein kommen.

Wir wollen nun im folgenden einen Querschnitt durch die verschiedenen, uns im Methyläthylketon entgegengetretenen Salztypen legen, indem wir aus den Λ_v- und Λ_∞-Werten die zu den verschiedenen Verdünnungen gehörenden klassischen Dissoziationsgrade bestimmen und an Hand dieser Daten die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes nachprüfen. Wir haben aus jeder der drei Gruppen der Salze einige Vertreter herausgegriffen und berechnen für diese Salze

Tabelle 56.

Dissoziationskonstanten $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\cdot v}$ in Methyläthylketon.

Salz		$v = 50000$	20000	10000	5000	2000	1000	Mittelwerte
Tetraäthylammoniumpikrat	α	0·9679	0·9488	0·9279	0·8984	0·8480	0·7941	—
	$K \cdot 10^4$	5·83	8·79	11·9	20·0	23·7	30·6	—
Tetraäthylammoniumjodid	α	0·9618	0·9397	0·9149	0·8794	0·8097	0·7340	—
	$K \cdot 10^4$	4·84	7·32	9·84	12·8	17·2	20·3	—
Tetraäthylammoniumbromid	α	0·9530	0·9232	0·8894	0·8484	0·7478	0·6512	—
	$K \cdot 10^4$	3·95	5·55	7·15	9·50	11·1	12·2	—
Tetraäthylammoniumchlorid	α	0·9406	0·9063	0·8680	0·8132	0·7103	—	—
	$K \cdot 10^4$	2·98	4·38	5·71	7·08	6·78	—	—
Silberpikrat	α	0·9036	0·8403	0·7857	0·6988	—	—	—
	$K \cdot 10^4$	1·69	2·21	2·88	3·24	—	—	—
Diäthylammoniumpikrat	α	—	0·8258	0·7539	0·6610	0·5214	0·4111	—
	$K \cdot 10^4$	—	1·96	2·31	2·58	2·84	2·87	2·5
Äthylammoniumbromid	α	0·3206	0·2411	0·1904	0·1513	0·1121	—	—
	$K \cdot 10^6$	3·02	3·83	4·48	5·39	7·09	—	4·8
Diäthylammoniumchlorid	α	—	0·1261	0·0944	0·0690	0·0493	—	—
	$K \cdot 10^7$	—	9·10	9·83	10·2	12·8	—	10
iso-Butylammoniumchlorid	α	—	0·1095	0·0622	0·0376	0·0218	0·0118	—
	$K \cdot 10^7$	—	6·73	6·63	7·81	11·2	11·9	8·8

nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz die Dissoziationskonstante $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$. In Tabelle 56 haben wir die Resultate der Berechnung für zehn Salze im Verdünnungsbereich 1000 bis 50000 Liter zusammengestellt. Die Λ_v-Werte sind der Tabelle 48 entnommen.

In dem weiten Verdünnungsbereich 1000 bis 50000 Liter verhalten sich die Salze der tetraalkylierten Ammoniumbasen in Methyläthylketon wie die starken Salze in Wasser, wenn man als Prüfstein die Ostwaldsche Dissoziationskonstante benutzt. Mit steigender Verdünnung fallen die K-Werte schnell ab. Wählen wir jedoch Salze mit steilem Neigungswinkel, z. B. die Salze der nicht vollständig substituierten Ammoniumbasen, so werden die Differenzen in den K-Werten in dem untersuchten Verdünnungsbereich immer geringer und die K-Werte nähern sich einem praktisch konstanten Wert (vgl. Diäthylammoniumpikrat, -chlorid usw.). Diese Salze verhalten sich in Wasser wie starke Salze, in Methyläthylketon dagegen wie schwache in bezug auf die Dissoziationskonstante. Es ergibt sich hier also das gleiche Bild, das Walden[1]) bei der Durchmusterung einer grossen Anzahl nichtwässeriger Lösungsmittel erhielt. In gewissen nichtwässerigen Lösungsmitteln kann man die in Wasser starken Elektrolyte mit Hilfe der Dissoziationskonstante in zwei Gruppen zerlegen. Die eine Gruppe verhält sich wie die starken Salze in Wasser, zeigt mit steigender Konzentration eine steigende Dissoziationskonstante, die andere Gruppe verhält sich wie die schwachen, unvollständig dissoziierten organischen Säuren in Wasser, sie ergeben praktisch konstante K-Werte. Wir müssen daher in Methyläthylketon für die „schwachen" Salze unvollständige Dissoziation im Sinne der Arrheniusschen Dissoziationstheorie annehmen. Für die „starken" Salze ist eine eindeutige Entscheidung, ob es sich bei den Abweichungen von der Onsagerschen Grenzgeraden um eine unvollständige Dissoziation oder um eine Ionenassoziation im Bjerrumschen Sinne handelt, oder ob beide Faktoren gleichzeitig eine Rolle spielen, nach dem bisher vorliegenden Material nicht ohne weiteres möglich.

Die Tabellen 57 und 58 geben uns ein Bild von dem Einfluss der Konstitution der Salze auf ihre Stärke. Wir haben zu diesem Zweck die klassischen Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$ bei $v = 10000$ Liter zusammengestellt.

[1]) Walden, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 48. 1930.

Tabelle 57. Die α-Werte der tetraalkylierten und anorganischen Salze bei $v = 10000$ Liter. $t = 25°$.

	$(CH_3)_4N$	$(C_2H_5)_4N$	$(C_3H_7)_4N$	$(C_4H_9)_4N$	$(C_5H_{11})_4N$	Li	Na	K	Ag	$\frac{1}{2}Cd$
Pi	0·927	0·928	0·933	0·935	0·936	0·709	0·786	0·869	0·786	0·331
J	—	0·916	0·920	—	0·931	—	0·925	0·909	—	0·227
ClO_4	—	0·914	0·914	—	0·919	—	—	—	—	—
NO_3	—	0·897	—	—	—	—	—	—	—	—
Br	—	0·887	—	—	—	—	—	—	—	—
Cl	—	0·869	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Wirkung der Kationennatur der tetraalkylierten Ammoniumbasen ist eindeutig. Der Dissoziationsgrad α ändert sich in der Reihenfolge:

$$(CH_3)_4N^+ < (C_2H_5)_4N^+ < (C_3H_7)_4N^+ < (C_4H_9)_4N^+ < (C_5H_{11})_4N^+.$$

Ebenso steigt wie in den anderen Solventien der Dissoziationsgrad der Alkaliionen mit steigendem Atomgewicht, also

$$Li < Na < K > Ag.$$

Bei gleichbleibendem Kation ist die Reihenfolge der Anionen der Stärke nach geordnet:

$$Pi^- \gtrless J^- > ClO_4^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-,$$

also ähnlich wie in Acetonitril, wo nur NO_3^- und Br^- vertauscht sind. Es läuft also bei den Halogenionen der Dissoziationsgrad mit dem Atomgewicht parallel. Auffällig ist die Umkehr $Pi^- < J^-$ bei den Alkalisalzen. Hier zeigt das Kaliumjodid den höheren Dissoziationsgrad. Wir beobachteten das gleiche schon im Acetonitril. Wir erhielten dort für KJ $\alpha_{10000} = 0{\cdot}977$, für KPi $\alpha_{10000} = 0{\cdot}963$.

Tabelle 58. α-Werte der nicht vollständig substituierten Ammoniumsalze bei $v = 10000$ Litern.

	Pi^-	J^-	Br^-	Cl^-
$C_2H_5NH_3^+$	0·744	0·610	0·192	—
iso-$C_4H_9NH_3^+$	0·802	—	—	0·079
iso-$C_5H_{11}NH_3^+$. . . .	0·793	—	—	0·210
n-$C_{16}H_{33}NH_3^+$	0·656	—	—	—
$(CH_3)_2NH_2^+$.	0·782	—	—	—
$(C_2H_5)_2NH_2^+$	0·754	0·546	—	0·103
(iso-$C_5H_{11})_2NH_2^+$. . .	0·711	—	—	0·246
$(C_2H_5)_3NH^+$	0·771	—	—	0·078
(iso-$C_5H_{11})_3NH^+$. . .	0·726	0·480	—	0·134

Für die schwachen Salze können wir die Regelmässigkeiten aus Tabelle 58 ablesen, in der wir ebenfalls die Dissoziationsgrade bei $v = 10000$ Liter zusammengestellt haben.

Gleichbleibend ist bei den schwachen Salzen der Einfluss des Anions. Bei gleichem Kation ordnen sich nach der Grösse des Dissoziationsgrades die Anionen ebenfalls in die Reihe ein

$$Pi^- > J^- > Br^- > Cl^-.$$

Die Grösse des Kations spielt hier jedoch nicht die gleiche Rolle wie bei den starken Salzen, bei denen Grösse und Dissoziationsgrad parallel liefen. Hier treten Unregelmässigkeiten auf, die sogar eine Umkehr des Verhältnisses bewirken können. Die Unsymmetrie im Bau der Ionen überlagert bei dem Dissoziationsgrad die Wirkung der Grösse des Ions.

Wir wollen im folgenden noch die Stärkeverhältnisse der durch Äthylgruppen substituierten Amine näher untersuchen.

$v = 10000$	Pi^-	J^-	Br^-	Cl^-
$C_2H_5NH_3^+$	0·744	0·610	0·192	—
$(C_2H_5)_2NH_2^+$	0·754	0·546	—	0·103
$(C_2H_5)_3NH^+$	0·771	—	—	0·078
$(C_2H_5)_4N^+$	0·928	0·916	0·887	0·869

Am stärksten sind die tetrasubstituierten Salze. Die Zunahme des Dissoziationsgrades mit wachsender Substitution tritt jedoch nur bei den Pikraten ein. Bei den Chloriden und Jodiden der Amine und wahrscheinlich auch bei den Bromiden ist das monosubstituierte Salz das stärkste, die beiden anderen sind schwächer. Es ist interessant, dass wir genau die gleichen Verhältnisse in Acetonitril[1]) antreffen. Dass aber bei dieser Frage nicht nur die Konstitution des gelösten Stoffes eine Rolle spielt, sondern auch die des Lösungsmittels, zeigt nachstehende kleine Zusammenstellung über die Reihenfolge des Dissoziationsgrades der substituierten Pikrate in verschiedenen näher untersuchten Lösungsmitteln:

Methyläthylketon: tetra > tri > di > mono,
Acetonitril: tetra > tri > di > mono,
Äthylenchlorid: tetra > tri > mono > di,
Schmelzfluss: tetra > di > tri > mono.

In allen Fällen ist das Verhältnis tetra > tri > mono gewahrt, auf diese Reihenfolge scheint das Lösungsmittel einen sehr geringen

[1]) Walden und Birr, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 301. 1929.

Einfluss auszuüben. Die Grösse des Dissoziationsgrades der disubstituierten Verbindungen ändert sich jedoch von Lösungsmittel zu Lösungsmittel sprungartig.

Wir haben so, einerseits an Hand des Neigungswinkels der Leitfähigkeitskurven, andererseits mit Hilfe des OSTWALDschen Verdünnungsgesetzes, die differenzierende Kraft des Methyläthylketons auf Elektrolyte gezeigt. Wir sahen, dass man mit Hilfe der beiden oben genannten Grössen drei Gruppen von Salzen in Methyläthylketon unterscheiden kann, die starken, die schwachen und die zwischen ihnen liegenden mittelstarken Salze. Weiter haben wir den Einfluss der Konstitution des Salzes auf seine Stärke untersucht und gezeigt, wie je nach dem Kation oder Anion das Salz bald zu der einen, bald zu der anderen Gruppe gehört. Es erhebt sich nun die Frage nach der Stärke der differenzierenden Kraft des Methyläthylketons im Verhältnis zu derjenigen der anderen uns bekannten Lösungsmittel. Definieren wir ein starkes Salz und schwaches Salz durch die Grösse des Neigungswinkels der Leitfähigkeitskurve, so hätten wir in α oder richtiger in $\frac{\alpha}{\Lambda_\infty}$, da α von der Salzkonstitution abhängt, eine messbare Grösse zum Vergleich der differenzierenden Kraft verschiedener Medien. Leider ist uns α in der Mehrzahl der Lösungsmittel für die schwachen Salze nicht experimentell zugänglich, und eine Schätzung von α ist mit so grossen Unsicherheiten verknüpft, dass man daraus kaum Schlüsse auf die differenzierende Kraft des Lösungsmittels machen kann. Wir sind daher auf den Vergleich der α-Werte in den verschiedenen Solventien angewiesen. Wir wollen nun im folgenden einen Querschnitt durch verschiedene Lösungsmittel legen, von denen uns die in Frage kommenden experimentellen Daten zur Verfügung stehen, indem wir von je einem Vertreter der Gruppe der starken, schwachen und mittelstarken Salze bei einer bestimmten Verdünnung die Dissoziationsgrade miteinander vergleichen. Und zwar wählen wir Tetraäthylammoniumpikrat als Beispiel eines starken Salzes, Diäthylammoniumpikrat als mittelstarkes und Diäthylammoniumchlorid als typischen Vertreter der schwachen Salze. Die Dissoziationsgrade α sind für 25° und 2000 Liter Verdünnung berechnet[1]). Wir haben in der gleichen Tabelle zum besseren Vergleich des Verhältniss der Dissoziationsgrade angegeben, indem wir den Disso-

[1]) Literaturangabe über Daten: WALDEN und BIRR, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 303. 1929.

ziationsgrad des Tetraäthylammoniumpikrats gleich 100 setzten. Wir erhalten dann folgendes Bild:

Lösungsmittel	DK	$\mu \cdot 10^{18}$	$(C_2H_5)_4NPi$	$(C_2H_5)_2NH_2Pi$	$(C_2H_5)_2NH_2Cl$
Wasser	80	1·8	0·99 100	0·97 98	0·97 98
Methylalkohol	31	1·7	0·95 100	— —	0·92 97
Äthylalkohol	24	1·7	0·89 100	— —	0·88 99
Acetonitril	36	3·1	0·95 100	0·90 95	0·31 33
Aceton	21	2·7	0·88 100	0·76 86	0·10 11
Methyläthylketon	18	2·8	0·85 100	0·52 61	0·05 6
Äthylenchlorid	10	1·8	0·47 100	0·005 1	~ 0 ~ 0

Zwei Gruppen von Lösungsmitteln trennen sich scharf in der Tabelle. Auf der einen Seite stehen die nivellierenden Medien, Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, in denen alle Salze fast gleichmässig dissoziiert sind. Auf der anderen Seite stehen die differenzierenden Lösungsmittel, in denen der chemische Charakter des Salzindividuums scharf hervortritt. Ein einfacher Zusammenhang zwischen Differenzierungsvermögen und DK besteht nicht. Äthylalkohol und Aceton, die in der DK sich nahestehen (24 und 21) gehören zwei ganz verschiedenen Gruppen von Lösungsmitteln in bezug auf ihr Differenzierungsvermögen an. Hier scheint der chemische Charakter des Lösungsmittels den Ausschlag zu geben; denn alle drei in der Tabelle aufgeführten nivellierenden Lösungsmittel enthalten die *OH*-Gruppe. Innerhalb der differenzierenden Lösungsmittel scheint, soweit das bis jetzt über diese Frage gesammelte Material und der Dissoziationsgrad als Massstab für das Differenzierungsvermögen einen Schluss zu ziehen erlauben, die DK von ausschlaggebender Bedeutung auf die differenzierende Wirkung des Lösungsmittels zu sein, indem mit sinkender DK das Differenzierungsvermögen zunimmt. Die Dipolmomente $\mu \cdot 10^{18}$ lassen keinen Zusammenhang mit den α-Werten erkennen.

Methyläthylketon steht dem Differenzierungsvermögen nach zwischen Aceton und Athylenchlorid, wie die obige kleine Zusammenstellung zeigt.

3. Kohlrauschs Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen.

In Tabelle 59 haben wir einige Leitfähigkeitswerte bei unendlicher Verdünnung zusammengestellt, um an Hand dieser Daten eine Prüfung des KOHLRAUSCHschen Gesetzes vorzunehmen, das bekanntlich die unabhängige Wanderung der Ionen fordert.

Die Tabelle zeigt eine vollkommene Erfüllung des Gesetzes, sowohl für die typischen starken als auch für die mittelstarken und schwachen Salze.

Tabelle 59.

a) Starke (tetraalkylierte) Salze.

Anionen:	ClO_4^-		J^-		Pi^-
Kationen		$\Delta = 4{\cdot}2$		$\Delta = 14{\cdot}8$	
$(C_2H_5)_4N^+$	161·8		157·6		142·8
$\Delta = 14{\cdot}5$		$\Delta = 14{\cdot}5$		$\Delta = 14{\cdot}6$	
		$\Delta = 4{\cdot}2$		$\Delta = 14{\cdot}9$	
$(C_3H_7)_4N^+$	147·3		143·1		128·2
$\Delta = 10{\cdot}1$		$\Delta = 10{\cdot}1$		$\Delta = 10{\cdot}1$	
		$\Delta = 4{\cdot}2$		$\Delta = 14{\cdot}9$	
$(C_5H_{11})_4N^+$	137·2		133·0		118·1

b) Mittelstarke und schwache Salze.

Kationen:	Pi^-		J^-		Cl^-
		$\Delta = 15$		$\Delta = 17$	
$NH_2(C_2H_5)_2^+$	144		159		142
		14·3		14·5	14·4
$NH(C_5H_{11})_3^+$	129·7		144·5		127·6
		14·8		16·9	
		13·1		13·1	13·1
$N(C_2H_5)_4^+$	142·8		157·6		140·7
		14·8		16·9	

4. Prüfung des sogenannten Stokesschen Gesetzes und der Waldenschen Regel.

Die Leitfähigkeitswerte für Tetraäthylammoniumpikrat in unendlicher Verdünnung bei 0°, 25° und 50° können wir dazu verwenden, um die Gültigkeit des STOKESschen Gesetzes für Ionen (WALDEN) in Methyläthylketon nachzuprüfen. Bekanntlich fordert das Gesetz die Übereinstimmung des Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeit und der Fluidität. Schon aus Tabelle 55 ergab sich, dass der

Quotient aus der Tangente des Neigungswinkels der Grenzgeraden und der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung $\left(\frac{a}{\Lambda_\infty}\right)$ temperaturunabhängig ist für Tetraäthylammoniumpikrat. In einer etwas anderen Form ist dieser 1905 von WALDEN am Tetraäthylammoniumjodid experimentell gefundene Zusammenhang am Tetraäthylammoniumpikrat prüfbar mit Hilfe der Formel $\Lambda_\infty \cdot \eta = \text{const}$. Wir erhalten dann für Methyläthylketon:

$t^\circ =$	0	25	50
$\Lambda_\infty \cdot \eta =$	0·5609	0·5610	0·5632

im Mittel: **0·5617.**

Diese drei Werte bilden eine gute Bestätigung des STOKES-WALDENschen Gesetzes in Methyläthylketon.

Der Mittelwert stimmt sehr gut mit den in anderen Lösungsmitteln gefundenen Werten für Tetraäthylammoniumpikrat überein. Wir[1]) berechneten in sechs verschiedenen Medien bei je drei verschiedenen Temperaturen als Mittelwert 0·5626. Unter Einbeziehung der drei Werte in Methyläthylketon erhalten wir als neuen Mittelwert für sieben Lösungsmittel bei je drei Temperaturen für Tetraäthylammoniumpikrat

$$\Lambda_\infty \cdot \eta = 0{\cdot}5625 = \mathbf{0{\cdot}563};$$

d. h. das Produkt aus der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und der Viscosität ist für das Tetraäthylammoniumpikrat von dem Lösungsmittel und der Temperatur unabhängig. Wir wollen diesen von WALDEN 1906 aufgestellten Zusammenhang noch an einigen

Tabelle 60. Tetramethylammoniumpikrat[2]).

Lösungsmittel	t°	Λ_∞	η	$\Lambda_\infty \cdot \eta$
Äthylalkohol	25	53·4	0·001096	0·585
Aceton	25	187·0	0·003158	0·591
Methyläthylketon . .	25	147·0	0·003929	0·579
Äthylenchlorid . . .	25	74·9	0·007853	0·587
Acetonitril	25	170·5	0·003438	0·586
Propionitril	25	142	0·00413	0·588
Cyanessigsäure-äthylester	25	23·4	0·0250	0·585

Mittelwert **0·586**

[1]) WALDEN und BIRR, loc. cit., WALDEN, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 118. 1929.
[2]) Literaturangabe über die benutzten Daten vgl. WALDEN und BIRR, loc. cit.

weiteren Salzen untersuchen. Wir wählen die symmetrisch gebauten tetraalkylierten Ammoniumpikrate.

Wir hatten schon früher nachgewiesen, dass Tetramethylammoniumpikrat sich mit Ausnahme von Wasser und Methylalkohol der WALDENschen Regel unterordnet. Vorstehende Zusammenstellung zeigt die Übereinstimmung in sieben verschiedenen Lösungsmitteln.

Für Tetra-n-propylammoniumpikrat ergibt sich folgendes Bild.

Tabelle 61. Tetra-n-propylammoniumpikrat[1]).

Lösungsmittel	$t°$	Λ_∞	η	$\Lambda_\infty \cdot \eta$
Wasser	18	45·98	0·01056	0·486
Aceton[2])	25	158·2	0·003158	0·500
Methyläthylketon	25	128·2	0·003929	0·503
Acetonitril	25	145·9	0·003438	0·501
Dichloräthylen	25	112·5	0·04365	0·491
Tetrachloräthan	0	20·3	0·02403	0·488
„	25	30·3	0·01612	0·488
			Mittelwert	**0·494**

Die Übereinstimmung der Werte in den verschiedenen Medien ist befriedigend.

Für Tetra-n-butylammoniumpikrat liegen bisher nur zwei Untersuchungen vor:

	$t°$	Λ_∞	η	$\Lambda_\infty \cdot \eta$
Aceton	25	154·7	0·003158	0·488
Methyläthylketon	25	122·4	0·003929	0·481
			Mittel:	**0·484**

Interessant ist die Zusammenstellung für Tetra-iso-amylammoniumpikrat.

Wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht, gilt für das Tetra-iso-amylammoniumpikrat die WALDENsche Regel nicht. In den sogenannten Isolatoren ist das Produkt bedeutend geringer als in den übrigen Lösungsmitteln. Man könnte die Ursache dieser Diskrepanz vielleicht in einer Solvatation des Tetra-iso-amylammoniumions suchen, die durch den sperrigen Bau dieser ausserordentlich grossen Molekel verursacht ist. Es scheint also der Gültigkeit der WALDEN-

[1]) Literaturangabe über die benutzten Daten vgl. WALDEN und BIRR, loc. cit.
[2]) Nach unseren in dieser Veröffentlichung mitgeteilten Daten.

Tabelle 61. Tetra-iso-amylammoniumpikrat.

Lösungsmittel	$t°$	Λ_∞	η	$\Lambda_\infty \cdot \eta$
Aceton	25	147·3	0·003158	0·465
Methyläthylketon .	25	118·1	0·003929	0·465
Acetonitril	25	130·7	0·003438	0·449
Äthylenchlorid[1] .	25	54·0	0·007853	0·424
Dichloräthylen[2] .	0	78·0	0·005323	0·415
„	25	95·0	0·004365	0·414
Tetrachloräthan[2] .	0	17·1	0·02403	0·411
„	25	25·25	0·01612	0·407

schen Regel mit steigendem Molekulargewicht der Ionen eine Grenze gezogen zu sein, wie aus der obigen Zusammenstellung für die fünf tetraalkylierten Ammoniumpikrate hervorgeht. Wir wollen der Frage der Gültigkeit der WALDENschen Regel für grossionige Salze unsere besondere Aufmerksamkeit widmen. Es sind weitere Untersuchungen zur Klärung dieser Frage im hiesigen Institut im Gange.

5. Berechnung der Ionenbeweglichkeiten.

Die Gültigkeit der WALDENschen Regel für Tetraäthylammoniumpikrat $\Lambda_\infty \cdot \eta = 0{\cdot}563$ und die Aufteilung dieses Produkts in die Produkte der Ionenbeweglichkeiten[3])

$$\Lambda_\infty \cdot \eta = K = l_K \cdot \eta + l_A \cdot \eta = k_1 + k_2$$

und $$l_K \cdot \eta = k_1; \text{ ebenso } l_A \cdot \eta = k_2$$

ermöglichen es uns, die Ionenbeweglichkeiten in Methyläthylketon für $(C_2H_5)_4N^+$ bzw. Pi^+ nach den Formeln zu berechnen

$$l_{(C_2H_5)N^+} = \frac{k_1}{\eta} \quad \text{bzw.} \quad l_{Pi^-} = \frac{k_2}{\eta}.$$

Die Beweglichkeiten der anderen Ionen können dann aus den Endleitfähigkeiten der betreffenden Salze durch Subtraktion des einen dieser beiden Ionen erhalten werden.

Als Grundlage für das Produkt $l \cdot \eta = k$ für das Pikration benutzen wir den Wert[3])

$$l_{Pi} \cdot \eta = 0{\cdot}267.$$

Die Beweglichkeit des Pikrations ergibt sich dann in folgender Weise:

$$l^{25°}_{Pi^-} = \frac{6{\cdot}267}{0{\cdot}003929} = 67{\cdot}9.$$

---

[1]) WALDEN und BUSCH, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 89. 1929. [2]) WALDEN und GLOY, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 395. 1929. [3]) WALDEN, Z. anorg. Ch. **113**, 113. 1920. WALDEN und BUSCH, loc. cit.

In analoger Weise erhalten wir dann für das Tetraäthylammoniumion unter der Annahme[1]) $l \cdot \eta = 0{\cdot}296$

$$l^{25°}_{N(C_2H_5)_4^+} = \frac{0{\cdot}296}{0{\cdot}003929} = 75{\cdot}3.$$

Wir erhalten durch Addition $l_K + l_A = 143{\cdot}2$, während wir durch Extrapolation nach dem Quadratwurzelgesetz 142·8 fanden.

Auf gleiche Weise wurden die Beweglichkeiten für das Pikrat- und Tetraäthylammoniumion bei 0° und 50° berechnet.

$$l^{0°}_{Pi^-} = \frac{0{\cdot}267}{\eta_0} = 51{\cdot}1; \quad l^{0°}_{N(C_2H_5)_4^+} = \frac{0{\cdot}296}{\eta_0} = 56{\cdot}7$$

$$l_K + l_A = 107{\cdot}8, \text{ gefunden } 107{\cdot}4.$$

$$l^{50°}_{Pi^-} = \frac{0{\cdot}267}{\eta_{50}} = 85{\cdot}7; \quad l^{50°}_{N(C_2H_5)_4^+} = \frac{0{\cdot}296}{\eta_{50}} = 95{\cdot}1$$

$$l_K + l_A = 180{\cdot}8, \text{ gefunden } 180{\cdot}8.$$

In den Tabellen 62 und 63 haben wir die Auswertung unserer Messungen zusammengestellt.

Tabelle 62. Kationenbeweglichkeiten in Methyläthylketon.

Kation	$t°$	l	$l \cdot \eta$	Kation	$t°$	l	$l \cdot \eta$
$(CH_3)_4N^+$	25	79·1	0·311	n-$C_{16}H_{33}NH_3^+$ . . .	25	59	0·232
$(C_2H_5)_4N^+$	0	56·7	0·296	$(CH_3)_2NH_2^+$	25	83	0·326
	25	75·3	0·296	$(C_2H_5)_2NH_2^+$	25	76	0·299
	50	95·1	0·296	(iso-$C_5H_{11})_2NH_2^+$ . .	25	64·6	0·254
$(C_3H_7)_4N^+$	25	60·3	0·237	$(C_2H_5)_3NH^+$	25	73	0·287
$(C_4H_9)_4N^+$	25	54·5	0·214	(iso-$C_5H_{11})_3NH^+$ . .	25	61·8	0·243
(iso-$C_5H_{11})_4N^+$ . . .	25	50·2	0·198	Li^+	25	50·3	0·198
$C_2H_5NH_3^+$	25	79	0·311	Na^+	25	56	0·220
iso-$C_4H_9NH_3^+$ . . .	25	71	0·279	K^+	25	65	0·256
iso-$C_5H_{11}NH_3^+$ . . .	25	67·0	0·264	Ag^+[2])	25	66	0·260
				Cd^+	25	84	0·330

Tabelle 63. Anionenbeweglichkeiten in Methyläthylketon.

Anion	$t°$	l	$l \cdot \eta$	Anion	$t°$	l	$l \cdot \eta$
Pi^-	0	51·1	0·267	Br^- . . .	25	76·4	0·306
	25	67·9	0·267	J^-	25	82·3	0·324
	50	85·7	0·267	ClO_4^- . .	25	86·5	0·340
Cl^-	25	65·4	0·257	NO_3^- . .	25	83·7	0·329

[1]) Walden, Z. anorg. Ch. **113**, 113. 1920. Walden und Busch, loc. cit.

[2]) Müller, Raschka und Wittmann (Monatsh. Ch. **48**, 666. 1928) geben Λ_∞ für $AgNO_3 = 140$ an, wir berechnen aus den Ionenbeweglichkeiten 150.

In den beiden Tabellen 64 und 65 haben wir die Ionenbeweglichkeiten in Methyläthylketon und die aus unseren Messungen resultierenden Beweglichkeiten in Aceton für Li^+, $(C_3H_7)_4N^+$, $(C_4H_9)_4N^+$ und (iso-$C_5H_{11})_4N^+$ mit den Ionenbeweglichkeiten in den bisher am genauesten untersuchten nichtwässerigen Lösungsmitteln Methyl-

Tabelle 64. Kationenbeweglichkeiten.

		Methyl-alkohol	Äthyl-alkohol	Aceton	Methyl-äthylketon	Aceto-nitril	Äthylen-chlorid	Mittelwerte
$(CH_3)_4N^+$	l	66	29·5	102·5	79·1	92·9	40·9	ohne CH_3OH
	$l\cdot\eta$	0·360	0·324	0·323	0·311	0·317	0·321	0·320
$(C_2H_5)_4N^+$	l	54·1	27·0	93·0	75·3	86·1	37·3	—
	$l\cdot\eta$	0·296	0·296	0·296	0·296	0·296	0·296	0·296
$(C_3H_7)_4N^+$	l	—	—	73·7	60·3	68·2	28·2	—
	$l\cdot\eta$	—	—	0·233	0·237	0·234	(0·222)	(0·231) (0·235)
$(C_4H_9)_4N^+$	l	—	—	70·2	54·5	—	—	—
	$l\cdot\eta$	—	—	0·222	0·214	—	—	0·218
(iso-$C_5H_{11})_4N^+$	l	—	—	62·8	50·2	53·0	20·0	—
	$l\cdot\eta$	—	—	0·198	0·198	0·182	0·157	—
Li^+	l	39·5	17·8	66·5	50·3	59·3	—	—
	$l\cdot\eta$	0·216	0·195	0·210	0·198	0·209	—	—
Na^+	l	45·8	21·4	68·6	56	69·8	—	—
	$l\cdot\eta$	0·250	0·235	0·217	0·220	0·240	—	—
K^+	l	53·5	24·5	69·6	65	85·9	—	—
	$l\cdot\eta$	0·292	0·269	0·220	0·256	0·295	—	—
Ag^+	l	50·3	20·2	—	66	84·8	—	—
	$l\cdot\eta$	0·275	0·229	—	0·260	0·291	—	—

Tabelle 65. Anionenbeweglichkeiten.

		Methyl-alkohol	Äthyl-alkohol	Aceton	Methyl-äthylketon	Aceto-nitril	Äthylen-chlorid	(Mittel-werte)
Pi^-	l	48·9	24·4	84·5	67·9	77·7	34·0	—
	$l\cdot\eta$	0·267	0·268	0·267	0·267	0·267	0·267	0·267
Cl^-	l	51·4	21·6	105·1	65·4	88·8	31·8	—
	$l\cdot\eta$	0·281	0·237	0·332	0·257	0·305	0·250	—
Br^-	l	55·7	23·5	—	76·4	95·7	—	—
	$l\cdot\eta$	0·304	0·258	—	0·301	0·329	—	—
J^-	l	61·0	26·4	116·0	82·3	101·0	39·1	—
	$l\cdot\eta$	0·334	0·290	0·366	0·324	0·347	0·308	—
ClO_4^-	l	70·9	31·0	116·0	86·5	104·5	43·8	—
	$l\cdot\eta$	0·387	0·340	0·366	0·340	0·359	0·343	—
NO_3^-	l	60·5	25·1	—	83·7	103·9	—	—
	$l\cdot\eta$	0·330	0·275	—	0·329	0·357	—	—

alkohol[1]), Äthylalkohol[1]), Aceton[2]), Äthylenchlorid[3]) und Acetonitril[4]) zusammengestellt. Die Werte beziehen sich auf 25° C.

Isomerie. Aus den obigen Daten ist uns die Möglichkeit gegeben, das Verhalten der isomeren Ionen in Methyläthylketon zu untersuchen.

Für die Beweglichkeit der Ionen mit vier CH_2-Gruppen erhalten wir folgende Reihenfolge:

$$\begin{array}{ccccc} (CH_3)_4N^+ & > & (C_2H_5)_2NH_2^+ & > & (\text{iso } C_4H_9)NH_3^+ \\ 79{\cdot}1 & > & 76 & > & 71. \end{array}$$

Die Reihenfolge ist also gleich der in den Alkoholen und in Wasser. Von den beiden Isomeren

$$\begin{array}{cccc} & C_2H_5NH_3^+ & \text{und} & (CH_3)_2NH_2^+ \\ l = & 79 & & 83 \end{array}$$

wandert ebenfalls das dialkylierte schneller als das monoalkylierte. Die gleichen Verhältnisse fanden wir in Acetonitril:

$$\begin{array}{cccccccc} & (C_2H_5)_2NH_2^+ & & \text{iso } C_4H_9NH_3^+ & \text{und} & (CH_3)_2NH_2^+ & & C_2H_5NH_3^+ \\ l = & 94{\cdot}3 & l = & 89{\cdot}8 & & 101 & l = & 98{\cdot}9 \end{array}$$

Eine weitere Isomerie haben wir in den beiden Ionen

$$\begin{array}{cccc} & (C_4H_9)_4N^+ & \text{und} & C_{16}H_{33}NH_3^+ \\ l = & 54{\cdot}5 & & 59. \end{array}$$

In diesem Falle wandert das langgestreckte monoalkylierte Ion schneller als das sperrige tetraalkylierte.

Für die Halogen- und Alkaliionen finden wir nach der Neubestimmung des Li^+ in Methyläthylketon sowohl wie in Aceton das gleiche Bild wie in allen anderen nichtwässerigen Lösungsmitteln: Die Wanderungsgeschwindigkeit geht parallel der Grösse des Ions, das kleinste Ion wandert am langsamsten, das grösste Ion am schnellsten. Diese auf den ersten Blick befremdend anmutende Umkehr der Beweglichkeit findet ihre Erklärung in der bevorzugten Solvatation der kleinen Ionen gegenüber den grossen.

6. Berechnung der Solvatationszahlen[5]).

Wir wollen im folgenden die die Alkali- und Halogenionen umgebende Lösungsmittelhülle, die fest mit dem Ion verbunden ist, unter

[1]) Walden, Ulich und Laun, Z. physikal. Ch. **114**, 275. 1925. Frazer und Hartley, Pr. Roy. Soc. **109**, 351. 1925; Copley, Murray-Rust und Hartley, J. chem. Soc. **1930**, 2492 u. 2488; Unmack, Murray-Rust und Hartley, Pr. Roy. Soc. (A) **127**, 228. 1930. [2]) Walden, Ulich und Busch, Z. physikal. Ch. **123**, 429. 1926. [3]) Walden und Busch, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 89. 1929. [4]) Walden und Birr, loc. cit. [5]) Literaturangabe vgl. Walden und Birr, loc. cit.

gewissen Annahmen berechnen. Das Stokessche Gesetz ermöglicht uns, das Volumen des wandernden Ions zu bestimmen. Andererseits können wir den Radius des nackten Ions aus Gittermessungen entnehmen. Die Differenz dieser beiden Grössen gibt uns die Solvathülle. Hieraus kann man durch Division durch das halbe Molvolumen des Lösungsmittels (unter der Annahme, dass die Lösungsmittelmoleküle in der Solvathülle unter dem Einfluss der elektrischen Ladungen doppelt so dicht gepackt sind wie im freien Lösungsmittel) die Anzahl Moleküle bestimmen, die an einem Ion festhaften, d. h. die Solvatationszahl[1]). Wir berechneten auf diese Weise die Solvatationszahlen der Halogen- und Alkaliionen in Methyläthylketon, Methylamin[2]) und Äthylenchlorid[3]), ferner die Solvatationszahl des Li^+ in Aceton. Die so erhaltenen Werte haben wir in Tabelle 66 mit denen von Ulich[4]) und unseren Werten in Acetonitril zusammengestellt.

Tabelle 66. Solvatationszahlen.

Lösungsmittel	Li^+	Na^+	K^+	Cl^-	Br^-	J^-	Pi^-
Methylalkohol	7	5–6	4	4	3	1	0
Äthylalkohol	6	4	3–4	4	4	2	0
Aceton	5	4–5	4	2	1	0–1	0
Methyläthylketon . . .	4	3	2	2	1	0–1	0
Acetonitril	9	6	3	2	1–2	0–1	0
Methylamin	—	—	3	1	—	0–1	0
Äthylenchlorid	—	—	—	2	—	0–1	0

In Methyläthylketon sind ebenfalls die Kationen mehr solvatisiert als die Anionen, ebenso wie in allen anderen Fällen. Die Solvatationszahlen sind etwas geringer als in Aceton. Lage und Grösse des Dipolmoments sind in beiden Fällen gleich (Aceton 2·7, Methyläthylketon $2{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$). Die verminderte Solvatation ist in diesem Falle wohl nur durch das grössere Molekularvolumen des Methyläthylketons bedingt.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Reinigungsmethode für Methyläthylketon beschrieben. Dichte und Viscosität werden bei 0°, 25° und 50° C bestimmt. Die Eigenleitfähigkeit betrug $\varkappa_{25} = 5 \cdot 10^{-8}$.

[1]) Eine andere Berechnungsmethode, die zu ähnlichen Solvatationszahlen führt, gab Walden (Z. Elektrochem. **26**, 68. 1920). [2]) Dissertation von G. Storck, Rostock 1929. [3]) Walden und Busch, loc. cit. [4]) Ulich, Trans. Farad. Soc. **23**, 388. 1927.

2. Es werden exakte Leitfähigkeitsmessungen bei 25° C bis zu Verdünnungen $v \cong 100000$ Liter an folgenden 44 Salzen in Methyläthylketon ausgeführt: Tetramethylammoniumpikrat, Tetraäthylammoniumpikrat, -chlorid, -bromid, -jodid, -perchlorat, -nitrat, Tetra-n-propylammoniumpikrat, -jodid, -perchlorat, Tetra-n-butylammoniumpikrat, Tetra-iso-amylammoniumpikrat, -jodid, -perchlorat, Äthylammoniumpikrat, -bromid, -jodid, iso-Butylammoniumpikrat, -chlorid, iso-Amylammoniumpikrat, -chlorid, n-Cetylammoniumpikrat, Dimethylammoniumpikrat, Diäthylammoniumpikrat, -chlorid, -jodid, Di-iso-amylammoniumpikrat, -chlorid, Triäthylammoniumpikrat, -chlorid, Tri-iso-amylammoniumpikrat, -chlorid, -jodid, Lithiumpikrat, Natriumpikrat, -jodid, Kaliumpikrat, -jodid, Silberpikrat, Bariumperchlorat, Cadmiumpikrat, -jodid, Mercurichlorid und -jodid. Ausserdem wurde Tetraäthylammoniumpikrat bei 0° und 50° C gemessen.

In Aceton führten wir bei 25° C folgende Messungen aus: Lithiumpikrat, Tetra-n-propylammoniumpikrat, Tetra-n-butylammoniumpikrat und Tetra-iso-amylammoniumpikrat.

3. Die Gültigkeit des Quadratwurzelgesetzes wird gezeigt.

4. Mit Hilfe der Tangente des Neigungswinkels der Grenzgeraden und des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes werden die typischen Elektrolyte in Methyläthylketon in starke und schwache Salze zerlegt. Für die letzteren wird eine unvollständige Dissoziation angenommen. An Hand des klassischen Dissoziationsgrades wird der Einfluss der Konstitution des Salzes auf die Stärke und weiterhin der Einfluss des Lösungsmittels auf die Stärke der Salze besprochen.

5. An einigen starken und schwachen Salzen wird in Methyläthylketon die Gültigkeit des Kohlrauschschen Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen nachgewiesen.

6. Am Tetraäthylammoniumpikrat wird bei drei Temperaturen die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes für Ionen (Walden) geprüft.

7. Es wird der Einfluss der Molekulargrösse auf die Gültigkeit der Waldenschen Regel $\Lambda_\infty \cdot \eta = \text{const}$ untersucht.

8. Auf Grund der Waldenschen Regel werden Ionenbeweglichkeiten in Methyläthylketon und Aceton berechnet.

9. Die Solvatationszahlen der Alkali- und Halogenionen in Methyläthylketon, Methylamin und Äthylenchlorid werden berechnet.

Rostock, Physiko-Chemisches Institut der Universität.
August 1930.

Über Adsorption.

Von

Johannes Terwellen.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 12. 30.)

Es werden die Adsorptionsisothermen von Methylviolett und Methylenblau an Silber- und Nickeldrähten, bei denen die Grösse der Oberfläche durch Ausmessen bestimmt war, ermittelt. Die Adsorption nimmt mit der Konzentration anfangs stark zu, darauf tritt Sättigung ein. Bei noch höheren Konzentrationen der Lösung wächst die auf den Drähten niedergeschlagene Menge wieder stark an. Hierbei nimmt die Zahl der Schichten auf der Oberfläche, die bei der Sättigung je nach der zugrunde gelegten Form des Moleküls zu ein bis zwei Schichten errechnet wurde, stark zu; beispielsweise konnten beim Silber mit Methylenblau bis elf Schichten bestimmt werden. Erhitzt man das Adsorbens, so nimmt die Adsorption in beträchtlichem Masse ab. Die Tatsache, dass bei grösseren Konzentrationen die Adsorption weit über die Sättigung steigt, wird auf VAN DER WAALSsche Kräfte zurückgeführt. Die LANGMUIRsche Theorie der monomolekularen Schicht wird durch die Versuche nicht gestützt.

§ 1. Einleitung.

Wie von R. MARC[1]), G. C. SCHMIDT und F. DURAU[2]) u. a. nachgewiesen worden ist, zeigen viele Anilinfarbstoffe bei der Adsorption die Erscheinung der Sättigung in ausgeprägtem Masse. Nach der Theorie von LANGMUIR ist diese Sättigung durch die Ausbildung einer monomolekularen Schicht bedingt. Gilt dies allgemein, so lässt sich umgekehrt die Oberfläche irgendwelcher Körper aus der adsorbierten Menge feststellen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit, welche den wesentlichen Inhalt meiner von der philosophischen und naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster angenommenen Dissertation enthält, war, zu prüfen, ob sich auf dieser Überlegung eine genaue und zuverlässige Methode zur Bestimmung der Oberfläche nicht direkt ausmessbarer Körper gründen liesse. Die Bearbeitung dieses Gegenstandes musste gleichzeitig noch zwei Fragen lösen: 1. Vermag jedes Molekül irgendeines Adsorbens ein Farbstoffmolekül zu adsorbieren oder sind gewisse Stellen bevorzugt; 2. kann sich bei der Adsorption mehr als eine Schicht niederschlagen. Die letzte Frage

[1]) R. MARC, Z. physikal. Ch. **75**, 710. 1911. **81**, 641. 1913. [2]) G. C. SCHMIDT und F. DURAU, Z. physikal. Ch. **108**, 128. 1923.

ist trotz des grossen experimentellen Materials, welches diesem Gegenstand gewidmet ist, noch eine strittige. Grosse Abweichungen von der monomolekularen Schicht sind bei Dämpfen gefunden worden, z. B. von LANGMUIR[1]) bei Wasser bis zu 55 Schichten, von ISSELSTEIN[2]) bis zu 35 Schichten. Die Zahl der Schichten nimmt mit abnehmendem Druck schnell ab. Aber gegen diese Ergebnisse ist der Einwand erhoben worden, dass sie durch Kondensation bzw. durch Aufnahme von Wasser in der Quellschicht des Glases gefälscht seien.

§ 2. Die Methode.

Die Methode bestand darin, dass der Gehalt der Lösung vor und nach der Adsorption bestimmt wurde. Benutzt wurde ein Spektralphotometer von Schmidt & Haensch neuester Konstruktion. Das durch die Absorption in der Farbstofflösung geschwächte Licht wurde mit einer zweiten Lichtquelle verglichen, deren Intensität durch Schwächung des Stromes gleich der Intensität der ersten gemacht wurde. Aus der elektromotorischen Kraft und der Stromstärke konnte man dann direkt den Gehalt der Lösung ablesen, nachdem vorher eine Eichkurve aufgestellt war. Die Einzelheiten der Schaltung zeigt Fig. 1.

Es bedeuten L_1 und L_2 die beiden Vergleichslampen des Photometers. M_1 und M_2 sind zwei Mattscheiben, die das gleichmässige Ausstrahlen der ebenfalls mattierten Lampen bewirken. Durch die beiden Spaltrohre S_1 und S_2 und den LUMMER-BRODHUN-Würfel gelangt das von den Lampen ausgehende Licht nach der spektralen Zerlegung in das Beobachtungsfernrohr F. Der Trog T nahm die Farblösung auf.

Der elektrische Strom für die Photometerlampen wurde der Akkumulatorenbatterie des Instituts entnommen. Die geringsten Stromschwankungen wurden an dem angeschlossenen Amperemeter A_2 angezeigt und durch Regulieren des Widerstands W_3 beseitigt.

Die Abschwächung der Lampe L_1, deren Intensität gleich der der Lampe L_2 gemacht wurde, wurde durch Vergrösserung von W_1 und W_2 erreicht. Nach der Einstellung auf gleiche Helligkeit wurden die Anzahl Ampere und Volt an dem angeschlossenen Amperemeter und Voltmeter abgelesen. Aus dem Produkt $e \cdot i$ liess sich dann leicht die Konzentration berechnen. Vor einer Versuchsreihe wurden noch folgende Einstellungen am Photometer vorgenommen, die genau

[1]) LANGMUIR, Trans. Farad. Soc. **1922**, 607. [2]) M. TH. ISSELSTEIN, Physikal. Z. **29**, 873. 1928.

während der Messungen beibehalten wurden. Die Trommeln an den verstellbaren Spaltrohren S_1 und S_2 wurden bis zu einer bestimmten Stelle gedreht. Die hierdurch erzielten Spaltöffnungen waren vorher für die Messungen als geeignet erkannt worden. Durch Verschieben des Beobachtungsfernrohrs wurde ein als passend bestimmter Spektralbereich ausgeblendet. Die Messungen wurden sämtlich in grünem Licht ausgeführt.

Nach diesen Vorbereitungen schritt man zur Aufstellung der Eichkurven. Teilweise wurden zwei Eichkurven für eine Versuchs-

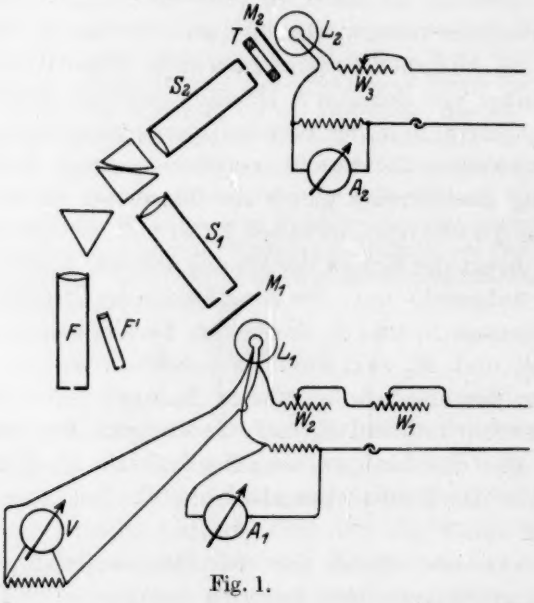

Fig. 1.

reihe benötigt. Bei verdünnten Lösungen wurde mit einer Schichtdicke von 5 mm, bei konzentrierteren Lösungen mit einer entsprechend kleineren gearbeitet. Vor einer jeden Messung wurde der Trog auseinander genommen und die einzelnen Teile mit alkoholgetränkter Watte sorgfältig gereinigt. Erst nach mehrmaligem Ausspülen mit der zu photometrierenden Lösung wurde eine Messung ausgeführt. Der zu einer Konzentration gehörige Wert $e \cdot i$ wurde nun bestimmt und als Ordinate, die Konzentration als Abszisse in ein Koordinatensystem eingetragen. Aus der Eichkurve konnte dann bei den Adsorptionsmessungen die Konzentration der Lösung nach der Adsorption abgelesen werden.

Das Adsorptionsrohr, ein etwa 2·5 cm weites, unten zugeschmolzenes Glasrohr, von ungefähr 60 cm^3 Inhalt, war am oberen Ende zu einem engen Hals ausgezogen, der durch einen eingeschliffenen Stöpsel dicht verschlossen werden konnte. In dieses Rohr war das Adsorbens — eine grosse Anzahl von Silber- bzw. Nickeldrähten — eingeschlossen. Nach der Einfüllung einer bestimmten Menge der Farbstofflösung von bekannter Konzentration in das Adsorptionsrohr wurde es 2 Stunden lang geschüttelt. Nach dieser Zeit war die Adsorption stets beendet. Darauf bestimmte man in derselben Weise wie bei der Aufstellung der Eichkurve den Wert $e \cdot i$. Mit derselben Lösung wurden mehrere Beobachtungen ausgeführt, und um möglichst genaue Werte zu erhalten, der Trog entleert, nochmals gefüllt und wiederum die Messungen mehrmals wiederholt. Der Mittelwert aus allen Beobachtungen ergab aus der Eichkurve die Konzentration der Lösung nach der Adsorption. Die adsorbierte Menge Farbstoff errechnet sich aus der Differenz der Konzentrationen vor und nach der Adsorption.

Als Adsorbens wurden Silber- und Nickeldrähte von 0·1 mm Durchmesser gewählt. Dieselben waren, in Bündeln zusammengefasst, in das Adsorptionsrohr eingeschlossen. Besser wäre es gewesen, Gold- und Platindrähte zu wählen, doch verboten dies die hohen Kosten.

Nach jeder Adsorption mussten die Drähte sorgfältig gereinigt werden. Sie wurden zunächst mit kaltem, dann mit heissem Wasser behandelt, bis keine Färbung des Wassers mehr zu erkennen war. In gleicher Weise verfuhr man dann mit Alkohol, der in einem Wasserbade bis zum Siedepunkt erhitzt wurde. Nach dem Auswaschen mit Alkohol wurden die Drähte in einem Trockenschrank bei ungefähr 120° getrocknet und waren nach dem Erkalten für eine neue Adsorption vorbereitet.

§ 3. Die Farbstoffe.

Der Gehalt der Lösungen vor und nach der Adsorption wurde, wie bereits erwähnt, durch Photometrieren bestimmt. Da es sich hierbei ergab, dass violette Farben sich besonders gut photometrieren liessen, habe ich mich auf die Untersuchung von Methylviolett und Methylenblau beschränkt. Diese beiden Stoffe sind bereits von G. C. Schmidt und F. Durau[1]) und von Schelte[2]) bei ähnlichen

[1]) G. C. Schmidt und F. Durau, loc. cit. [2]) F. Schelte, Z. physikal. Ch. 114, 394. 1925.

Untersuchungen benutzt worden. Dabei zeigten aber diese Farbstoffe die sehr störende Eigenschaft des Alterns, d. h. die Absorption nahm mit der Zeit ab. Es war klar, dass, falls die Methode zu einer Präzisionsmethode ausgearbeitet werden sollte, dieser störende Faktor zuerst beseitigt werden musste. Diese Zersetzungserscheinungen konnten daher rühren, dass 1. die verwendeten Farbstoffe nicht rein waren und infolgedessen Umlagerungen, Fällung durch das eingeschlossene Salz usw. auftraten, 2. das Licht die Farblösungen zersetzte, 3. etwa aus dem Glase sich bildendes *NaOH* zersetzend bzw. fällend wirkte und 4. die Luft (Sauerstoff und Kohlensäure) eine Alterung hervorrief.

Das für die Messungen benutzte Methylviolett war von G. C. Schmidt sorgfältig gereinigt und umkristallisiert worden. Es genügte den Anforderungen bezüglich der Reinheit, wie sich aus den Messungen und Vorversuchen ergab, vollkommen. Im Gegensatz zu dem technischen unreinen Präparat griff es Silber und Nickel nicht an. Ein zweites von Kahlbaum als purissimum bezogen, war ebenfalls ohne Einwirkung auf die erwähnten Metalle. Das gleiche gilt von dem ebenfalls von Kahlbaum bezogenen Methylenblau.

Um nicht von aussen Verunreinigungen in die Farbstofflösungen zu tragen, wurden sämtliche Glas- und Quarzgefässe sorgfältig ausgekocht. Als Lösungsmittel wurde stets zweimal destilliertes Wasser verwendet, von dem vor einer Versuchsreihe stets genügend hergestellt wurde, um jeden Einfluss auf die einzelnen Messungen auszuschliessen.

Die Zersetzung von Methylviolettlösung durch Licht ist schon bekannt; um meine Präparate in dieser Richtung zu prüfen, wurden einige Versuche angestellt. Die Farbstofflösungen wurden im Dunkeln angesetzt und darauf photometriert. Nachdem sie dem hellen Tageslicht ausgesetzt waren, wurden sie von Zeit zu Zeit wieder photometriert. Nachstehend die Ergebnisse. $e \cdot i$ sind in willkürlichen Einheiten angegeben.

Der Tabelle 1 ist zu entnehmen, dass sich Methylviolett- und Methylenblaulösung unter dem Einflusse des Lichts zersetzen. Ein Einfluss der Glühlampe, welche das Arbeitszimmer erhellte, sowie der Photometerlampen konnte während der Dauer der Messungen nicht wahrgenommen werden. Um das Tageslicht auszuschalten, wurde in einer Dunkelkammer gearbeitet und vorsichtshalber die Farblösungen nicht länger als unbedingt nötig dem künstlichen Licht ausgesetzt.

Tabelle 1.

Methylviolett		Methylenblau	
Belichtungsdauer in Stunden	$e \cdot i$	Belichtungsdauer in Stunden	$e \cdot i$
0	2544·6	0	2482·5
2	2591·8	3	2506·7
18	2624·8	4	2510·1
—	—	6	2517.3

Ein weiterer Grund für die Zersetzung der Farbstofflösungen wurde darin vermutet, dass etwa aus dem Glase sich bildendes *NaOH* fällend wirkte. Um eine Entfärbung der Lösungen festzustellen, wurde eine angesetzte Lösung photometriert, darauf ein Teil in einem Glas- und ein anderer Teil in einem Quarzgefäss aufbewahrt. Die Versuchsreihe erstreckte sich über fast 3 Wochen, ohne dass sich eine Veränderung der Konzentration zeigte.

Zuletzt wurde untersucht, ob Luft und Kohlensäure die Zersetzung einer Methylviolettlösung bedingen. In einem kleinen Gefäss wurde die Lösung einem langsamen Luftstrom ausgesetzt. Nach 1 Stunde bzw. $1^1/_4$ Stunden wurde die Farblösung photometriert. Aus mehreren Messungen wurden folgende Mittelwerte gewonnen:

	Standlösung	Versuch I (1 Std.)	Versuch II ($1^1/_4$ Std.)
$e \cdot i$	1951·4	2082·9	2164·5

Darauf wurde in ähnlicher Weise Kohlensäure durch die Farblösung gepresst und wiederum photometriert. Aus mehreren Messungen resultieren folgende Werte:

	Standlösung	Versuch I (1 Std.)	Versuch II (2 Std.)
$e \cdot i$	1951·4	2133·7	2320·6

Aus den Messungen geht hervor, dass Luft (Sauerstoff) und Kohlensäure Methylviolett zersetzen. Durch diese Versuche ist zwar ein eindeutiger Nachweis für die zersetzende Einwirkung des Sauerstoffs der Luft nicht erbracht, doch ist ein solcher zu vermuten, da der Zersetzungsgrad der Lösungen im Luftstrom und im Kohlensäurestrom ungefähr derselbe ist und ein aktives Einwirken von Sauerstoff bei dem geringen Gehalt der Luft an Kohlensäure angenommen

Versuche, welche ich mit dem von Kahlbaum bezogenen Methylviolett anstellte, gaben genau die gleichen Werte; ich übergehe sie deswegen.

B. Methylenblau mit Silberdrähten.

Für die Adsorptionsmessungen wurden wiederum zwei Lösungen angesetzt. Die erste enthielt in 1000 cm^3 Wasser $1833{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$ g, die zweite Lösung $14\,155{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ g Methylenblau gelöst. Das spez. Gewicht von Methylenblau ist 1·4286, sein Molekulargewicht 333·8. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 4.

Konzentration	Farbstoffgehalt in 10^{-4} g	Farbstoff adsorbiert in 10^{-4} g
1 : 10	183·3	2·283
1 : 5	366·6	3·541
1 : 3	611·1	3·318
1 : 2	916·6	3·562
2 : 3	1222·2	3·026
3 : 4	1375·0	3·619
9 : 10	1649·7	3·598
1 : 1	1833·3	5·810
1 : 100	141·5	2·252
1 : 50	283·1	3·699
1 : 40	353·9	3·503
1 : 20	707·7	3·286
1 : 5	2831·1	21·580
1 : 2	7077·8	37·120

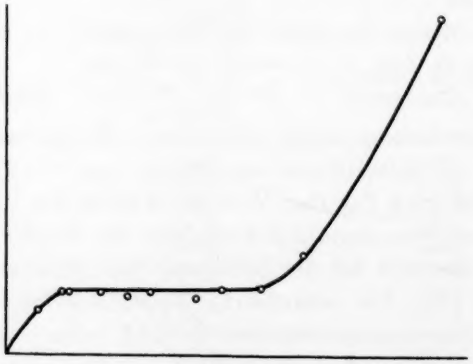

Fig. 3.

Wie sich aus der Tabelle ergibt, beträgt der mittlere Sättigungswert $3{\cdot}4615 \cdot 10^{-4}$ g. Führt man die Rechnung wie beim Methylviolett durch, so findet man bei der Annahme einer Würfelform für das

Methylenblaumolekül, dass das Silber bei der Sättigung zu 101·5% bedeckt ist. Die Schicht ist also monomolekular. Der Verlauf der Adsorptionsisotherme (Fig. 3) ist der für Methylviolett analog. Auch hier nimmt die adsorbierte Menge für hohe Konzentration stark zu.

C. Methylenblau mit Nickeldrähten.

Durch die Bestimmung der Adsorption eines Farbstoffes an zwei verschiedenen Metallen von derselben Oberfläche sollte die Frage entschieden werden, ob bei der Sättigung stets gleiche Mengen adsorbiert werden. Die folgenden Versuchsreihen wurden mit Nickeldrähten von den Vereinigten Deutschen Nickelwerken in Schwerte ausgeführt. Die Gesamtoberfläche der Nickeldrähte betrug 3193·0 cm^2. Die Adsorptionsisotherme für Methylenblau geben Tabelle 5 und Fig. 4 wieder.

Tabelle 5.

Farbstoffgehalt in 10^{-4} g	Adsorbierte Menge in 10^{-4} g
78·3	2·34
235·0	4·44
470·0	5·58
783·3	5·766
940·0	6·172
1566·7	5·928
1955·6	6·233
2346·6	6·277
2933·4	11·30

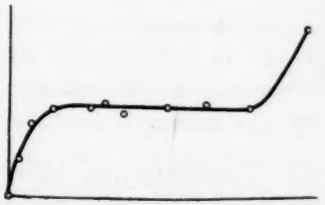

Fig. 4.

Der mittlere Sättigungswert beträgt $5{\cdot}993 \cdot 10^{-4}$ g. Bei Annahme einer Würfelgestalt für das Methylenblaumolekül errechnet sich bei der Sättigung eine Bedeckung zu 183·3%; die Schicht ist also bimolekular; doch lässt sich auch eine monomolekulare Schicht errechnen, falls dem Methylenblaumolekül eine Säulenform zugeschrieben wird. Die Adsorption ist fast doppelt so gross wie an Silber. Eine Beeinflussung der Adsorption durch das Adsorbens ist hiermit erwiesen.

D. Methylviolett mit Nickeldrähten.

Es stand zu erwarten, dass die Adsorption von Methylviolett sich in demselben Verhältnis ändern würde. Doch erfüllten sich diese Erwartungen nicht. Die Adsorption von Methylviolett war vielmehr bedeutend geringer. Über den Verlauf der Adsorptionsisotherme geben Tabelle 6 und Fig. 5 Aufschluss.

Tabelle 6.

Farbstoffgehalt in 10^{-4} g	Adsorbierte Menge in 10^{-4} g
61·3	1·835
306·7	3·155
511·1	3·967
1022·2	4·056
1533·3	4·078
2044·4	6·154
2300·1	7·659
3066·7	18·380

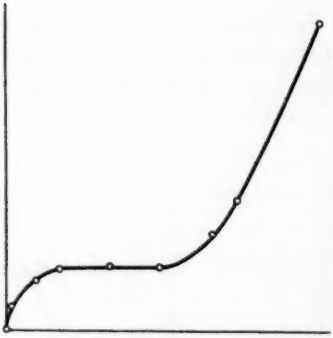

Fig. 5.

Der mittlere Sättigungswert beträgt $4{\cdot}034 \cdot 10^{-4}$ g. Die Bedeckung des Nickels mit Methylviolett ist somit 132·7 %.

Die Versuche wurden mit Elektrolytnickel von HERAEUS wiederholt. Doch wurden die Adsorptionsisothermen für Methylviolett und Methylenblau nicht vollständig bestimmt, sondern nur einige Messungen in dem mittleren Sättigungsbereich ausgeführt. Es wurde bei Methylviolett bei der Sättigung bei einer Oberfläche von 3578·3 cm² $13{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$ g erhalten, was einer Bedeckung von 374·3 % entspricht.

In der nachfolgenden Tabelle habe ich die Sättigungswerte, bezogen auf 1000 cm², übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle 7.

	Silber	Erhitztes[1] Silber	Nickel I	Nickel II
Methylviolett	2·002	0·604	1·263	3·633
Methylenblau	1·078	—	1·877	1·927

Es ergeben sich somit für die Grösse der Bedeckung abweichende Werte. Die Sättigung hängt also, selbst bei gleicher Oberfläche, ab 1. von der Natur des Absorbens, 2. von dem Farbstoff. Es ist daher nicht statthaft, aus der bei einem bestimmten Adsorbens gemessenen Adsorption auf die Grösse der Oberfläche eines anderen Adsorbens aus der bei diesem adsorbierten Menge zu schliessen[2]).

[1]) Siehe § 5. [2]) Die Versuche von G. C. SCHMIDT und F. DURAU (loc. cit.)

§ 5. Versuche mit erhitztem Silber.

Aus dem vorhergehenden Paragraphen geht hervor, dass man je nach dem Präparat, welches zur Adsorption benutzt wird, selbst bei gleicher Oberfläche verschiedene Werte für die Sättigung erhält. Z. B. ergab das Elektrolytnickel ganz andere Werte als das technische Metall. Die nachfolgenden Versuche wurden unternommen, um zu untersuchen, ob nicht ein und dasselbe Metall je nach der Behandlung trotz Gleichheit der Oberfläche verschiedene Werte für die Adsorption gäbe. Wie oben angegeben, wurde das als Adsorbens verwendete Metall vor der Adsorption gereinigt und bei 120° getrocknet. DURAU[1]) fand bei der Adsorption von Luft an Silber, falls dieses bei hoher Temperatur entgast wurde, eine weit geringere Adsorption als bei Silber, welches bei tieferer Temperatur entgast worden war. Meine Versuche bei der Adsorption von Farbstoffen zeitigten ähnliche Ergebnisse. Wurden nämlich die Silberdrähte eine Zeitlang — ungefähr 2 Stunden — auf 400° erhitzt, so wurden geringere Mengen Farbstoff adsorbiert. Die Messungen ergaben bei einer Oberfläche von 3209·6 cm^2 eine Adsorption von $1{\cdot}973 \cdot 10^{-4}$ g und $2{\cdot}114 \cdot 10^{-4}$ g Methylviolett, welches einer Bedeckung der Silberdrähte zu 59·2% bzw. 63·5% im Vergleich zu einer monomolekularen Schicht entspricht.

Diese Ergebnisse stimmen mit den an Holzkohle gewonnenen Erfahrungen überein. Wenn man Holzkohle einer langandauernden starken Erhitzung aussetzt, so nimmt ihre Adsorptionsfähigkeit sehr stark ab[2]).

§ 6. Erklärung der Resultate.

Aus der Untersuchung geht hervor, dass die Zahl der adsorbierten Schichten bei der Sättigung klein ist. Die Tabellen und Kurven zeigen aber, dass, wenn die Sättigung erreicht ist und die Konzentration der Lösung darauf zunimmt, sich noch weiterer Farbstoff auf die Oberfläche niederschlägt. Dies lässt sich besonders gut bei Methylenblau nachweisen, welches löslicher ist als Methylviolett und bei dem man infolgedessen die Konzentration der Lösung stärker steigern konnte. Nimmt man an, dass bei der Sättigung sich eine

---

werden hierdurch nicht berührt, da hier die Oberfläche aus der in Lösung gegangenen Menge bestimmt wurde und nur bei gleichartigen adsorbierenden Stoffen (Gläser von derselben Zusammensetzung und nach der gleichen Vorbehandlung) die Oberfläche aus der adsorbierten Menge des Farbstoffs ermittelt wurde.

[1]) F. DURAU, Z. Physik **37**, 419. 1926. [2]) A. MAGNUS, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 418. 1929. BURSTEIN und FRUMKIN, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 158, 219. 1929.

monomolekulare Schicht ausgebildet hat, so wird offenbar bei Steigerung der Konzentration der Lösung die Zahl der Schichten grösser. Dieses weitere Wachsen der Schichtdicke kann durch VAN DER WAALSsche Kräfte erklärt werden. Ebenso wie in den Lösungen bei grösseren Konzentrationen sich mehrere Moleküle zu einem grossen Molekül zusammenballen, so vermag auch ein adsorbiertes Molekül noch weitere Moleküle anzulagern, wenn die VAN DER WAALSschen Kräfte stark genug sind. Man kann sich auch die Vorstellung bilden, dass die elektrische Ladung der Oberfläche des Metalls die entgegengesetzte Ladung des Dipolfarbstoffs anzieht. An die andere Ladung dieses Dipols lagert sich ein zweites Farbstoffmolekül usw. an. Es hat aber vorläufig wenig Zweck, derartige Spekulationen weiter zu verfolgen. Tatsache ist jedenfalls, dass sich mehr als eine Schicht niederschlagen kann. Eine ähnlich starke Zunahme der Adsorption ist bei der Adsorption von Dämpfen schon öfters beobachtet worden. Hier ist allerdings die Sättigung nicht so ausgeprägt wie bei den Farbstoffen. Man hat diese starke Zunahme meistens auf eine Kondensation des Dampfes in den Kapillaren und seinen geringen Dampfdruck in denselben zurückgeführt. Die analoge Erklärung versagt bei den Farbstoffen. Denn, wenn sich eine monomolekulare Schicht gebildet hat und es lagert sich jetzt noch ein Molekül irgendwo auf dieser Fläche ab, so ist dieses im Gegensatz zu den Dämpfen in den Kapillaren leichter löslich, da es nur auf einer Seite von den anliegenden Molekülen gebunden wird, ähnlich wie ein Molekül an den Ecken. Da es aber tatsächlich schwerer löslich also stärker gebunden ist, so lässt sich dies nur erklären auf Grund der Hypothese, dass die Adsorptionskräfte durch die erste Schicht hindurch wirken, oder VAN DER WAALSsche Kräfte wirken. Das ist aber dasselbe als wenn man annimmt, dass die Adsorption sich in beiden Fällen auf mehr als eine Schicht erstrecken kann.

Die Annahme von einer Schicht wird weiter widerlegt durch die Tatsache, dass die verschiedenen Silber- und Nickelpräparate, bezogen auf dieselbe Fläche, verschiedene Mengen adsorbieren und vor allem durch die Tatsache, dass, wenn man das Adsorbens erhitzt, selbst wenn die Oberfläche dieselbe bleibt, die adsorbierte Menge stark abnimmt. Dies alles lässt sich nur erklären, indem man annimmt, dass nur ganz bestimmte Stellen der Oberfläche wirksam sind, während andere Teile der Oberfläche keine Adsorptionswirkungen zeigen. Diese Hypothese ist bereits öfter zur Erklärung der Wirksamkeit bei der

Katalyse aufgestellt worden[1]). Es liegt die Annahme nahe, dass die Störungsstellen der Kristalle diese wirksamen Stellen sind[2]). Beim Erwärmen des Adsorbens schliessen sich die Wunden und regenerieren sich die Kristalle, infolgedessen nimmt die Adsorption ab. Ist dies richtig, dann ist es aber auch nicht statthaft zu schliessen, dass sich wirklich eine monomolekulare Schicht ausgebildet hat, selbst wenn man experimentell eine monomolekulare Schicht errechnet; denn da grössere Teile der Oberfläche nicht bedeckt sind, haben die Störungsstellen mehr als eine Schicht adsorbiert.

Hiernach wird es aber sehr zweifelhaft, ob die oben gegebene Erklärung (siehe Einleitung und S. 54) für die Ausbildung der vielen Schichten bei Dämpfen in Gläsern richtig ist; denn da bei Farbstoffen mehr als eine Schicht adsorbiert werden kann, so ist nicht einzusehen, warum das bei den Dämpfen nicht auch der Fall sein soll[3]).

Die Sättigung ist eine für die Adsorption typische Erscheinung. Sie ist nach dem vorhergehenden aber nicht gebunden an die Ausbildung einer monomolekularen Schicht auf der ganzen Oberfläche des Adsorbens, sondern nur an den Störungsstellen lagert sich eine gewisse Anzahl von Molekülen an. Bei steigender Konzentration wachsen diese Gebilde und werden schliesslich wohl die ganze Oberfläche bedecken. Ob dabei die Schichtdicke überall gleich gross ist oder ob auch dann noch die Störungsstellen des Adsorbens bevorzugt sind, lässt sich nicht entscheiden. Ist das letztere der Fall, dann hat es keinen Sinn, von der Ausbildung einer bestimmten Anzahl von Schichten zu sprechen. Die Ergebnisse dieser Arbeit stehen im Widerspruch zu allen Adsorptionstheorien, die mit monomolekularen Schichten rechnen, insbesondere denen von Langmuir, Volmer, Gorbatschen u. a.[4]).

Gegen die obigen Versuche sowie gegen die Ausführung von fast allen Messungen über Adsorption lässt sich ein gewichtiger Einwand erheben. Wie Drude[5]) aus optischen Messungen und J. Werner[6]) aus lichtelektrischen nachgewiesen hat, verändern sich alle Stoffe in kurzer Zeit an der Luft. Werner hat es wahrscheinlich gemacht,

---

[1]) Vgl. z. B. H. Kälberer, H. Mark und C. Schuster, Z. Elektrochem. **35**, 600. 1929. H. S. Taylor, Z. Elektrochem. **35**, 548. 1929. [2]) Vgl. G. M. Schwab und E. Pietsch, Z. Elektrochem. **35**, 573. 1929. [3]) Vgl. nachfolgende Abhandlung von H. Schlüter. [4]) Zu demselben Ergebnis ist unlängst R. Strömberg (Physikal. Ber. **11**, 602. 1930) bei Dämpfen gelangt. [5]) P. Drude, Wied. Ann. **34**, 506. 1888. [6]) J. Werner, Z. Physik, erscheint demnächst.

dass sich hierbei selbst bei Platin eine die Elektrizität schlecht leitende Oberflächenschicht bildet, die im Vakuum nicht rückgängig wird. Dass diese Schicht sich auf den von mir untersuchten Metallen befand, ist sicher, denn dass sie durch Wasser bzw. Alkohol zerstört wird, ist unwahrscheinlich, im Gegenteil, auf Glas bildet sie sich in Wasser sehr schnell[1]). Es ist daher mit Ausnahme der Versuche von Durau[2]), der seine Adsorbentien im Vakuum bei hoher Temperatur so gut wie vollständig entgaste, stets die Adsorption an dieser Oberflächenschicht gemessen worden und nicht an reinen Metallen. Welche Rolle diese Oberflächenschicht bei der Adsorption spielt, ist vorläufig gänzlich unbekannt. Für die Theorie wäre es jedenfalls von ausschlaggebender Bedeutung, die Adsorption an jungfräulichen Stoffen zu untersuchen.

Ergebnisse.

1. Es wird nachgewiesen, dass Methylviolett- und Methylenblaulösung in reinem Zustand bei Ausschliessung von Licht und Luft sich nicht verändern.

2. Es werden die Adsorptionsisothermen von Methylviolett und Methylenblau an Silber- und Nickeldrähten, bei denen die Grösse der Oberfläche durch Ausmessen bestimmt war, ermittelt.

3. Die Adsorption nimmt anfangs mit der Konzentration stark zu, darauf tritt Sättigung ein. Bei noch grösseren Konzentrationen der Lösung wächst die auf den Drähten niedergeschlagene Menge stark an.

4. Bei den grössten beobachteten Konzentrationen errechnet sich die Schichtdicke bei Methylviolett an Silber bis zu 4, an Nickel bis zu 5 Schichten; bei Methylenblau an Silber bis zu 11, an Nickel bis zu 4 Schichten.

5. Bei der Sättigung hängt die adsorbierte Menge von der Natur des Adsorbens und der Natur des Farbstoffs ab. Es ist daher nicht statthaft, aus der bei einem bestimmten Adsorbens gemessenen Adsorption auf die Grösse der Oberfläche eines anderen Adsorbens aus der bei diesem adsorbierten Menge zu schliessen.

---

[1]) Vgl. J. C. W. Frazer, W. A. Patrick und H. E. Smith, J. physical Chem. **31**, 897. 1927. Die Änderung der Adsorption, je nachdem die Kohle in Wasserstoff bzw. Luft oder CO_2 erhitzt und abgekühlt ist, haben Burstein und Frumkin (Z. physikal. Ch. (A) **141**, 158. 1929) nachgewiesen. [2]) F. Durau, Z. Physik **37**, 419. 1926. Ann. Physik **87**, 307. 1928.

6. Erhitzt man das Adsorbens längere Zeit, so vermag es, obwohl die Oberfläche unverändert geblieben ist, nur bedeutend weniger zu adsorbieren als vor der Erhitzung. Es lässt sich dies erklären durch die Annahme, dass nur gewisse Stellen der Oberfläche wirksam sind. Die Annahme liegt nahe, dass allein die Störungsstellen der Kristalle adsorbieren.

7. Die Tatsache, dass bei grösseren Konzentrationen die Adsorption stark über die Sättigung steigt, wird auf VAN DER WAALSsche Kräfte zurückgeführt.

8. Es wird darauf hingewiesen, dass die LANGMUIRsche Theorie der monomolekularen Schicht durch die Versuche nicht gestützt wird.

Herrn Geh.-Rat Prof. GERHARD SCHMIDT spreche ich meinen herzlichen Dank für die Anregung und Unterstützung bei der Arbeit aus. Ferner danke ich der Gesellschaft zur Förderung der Westfälischen Wilhelms-Universität für Bewilligung von Mitteln.

Münster i. W., Physikalisches Institut.

Über Adsorption.

Von

Hermann Schlüter.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 12. 30.)

Es wird die Adsorption von Pentan und Schwefelkohlenstoff an Glas und Silber bei verschiedenen Temperaturen und Drucken gemessen. Die Adsorption verläuft bei beiden Adsorbentien analog und es werden bis 50 Molekularschichten niedergeschlagen. Die Erklärung, welche gewöhnlich für die grosse Adsorption am Glase gegeben wird, dass sich die Dämpfe in der Quellungsschicht lösen, verliert damit an Boden, denn es sind bisher keine Anzeichen gefunden worden, dass sich auf der Oberfläche der Metalle Quellungsschichten bilden.

§ 1. Einleitung.

Von einer Reihe von Forschern ist nachgewiesen worden, dass sich bei der Adsorption von organischen Dämpfen auf Glas eine grosse Anzahl von Molekularschichten bilden. Von LANGMUIR[1]) ist dies erklärt worden auf Grund der Hypothese, dass sich das Gas in der Quellungsschicht des Glases löse, so dass wir es hier nicht mit einer reinen Adsorption zu tun hätten. Eine Stütze dieser Auffassung brachten die Versuche von FRAZER, PATRICK und SMITH[2]), die fanden, dass jungfräuliches, noch nicht mit Wasser in Berührung gekommenes Glas nur eine geringe (monomolekulare) Adsorption zeigt, während an dem mit Wasser behandelten und darauf getrocknetem Glase eine Adsorption in polymolekularer Schicht eintritt, die sie durch eine Auflockerung der Glaswand zu erklären suchen. Das Wasser löse einige Bestandteile des Glases unter Zurücklassung eines Gerüstes aus unlöslichem Material.

Die vorliegende Abhandlung, welche den wesentlichen Inhalt meiner von der philosophischen und naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster angenommenen Dissertation enthält, sollte diese Hypothese weiter prüfen. Zu dem Zweck wird die Adsorption von Schwefelkohlenstoff und Pentan an Glas und Silber gemessen.

---

[1]) Vgl. LANGMUIR, Trans. Farad. Soc. **1922**, 607. M. TH. ISSELSTEIN, Physikal. Z. **29**, 873. 1928. [2]) J. C. W. FRAZER, W. A. PATRICK und H. E. SMITH, J. physical Chem. **31**, 897. 1927.

Da bei beiden Adsorbentien die Adsorption analog verläuft und beim Silber die Bildung einer Quellungsschicht sehr unwahrscheinlich ist, halte ich auch die analoge Erklärung beim Glase nicht für zutreffend.

§ 2. Die Apparatur.

Das Prinzip der Apparatur besteht wie bei Frl. ISSELSTEIN[1]) darin, dass eine bestimmte Menge des Adsorbens mit der betreffenden Flüssigkeit übergossen und das Ganze darauf bei konstanter Temperatur unter einem unterhalb der Dampftension liegenden Druck

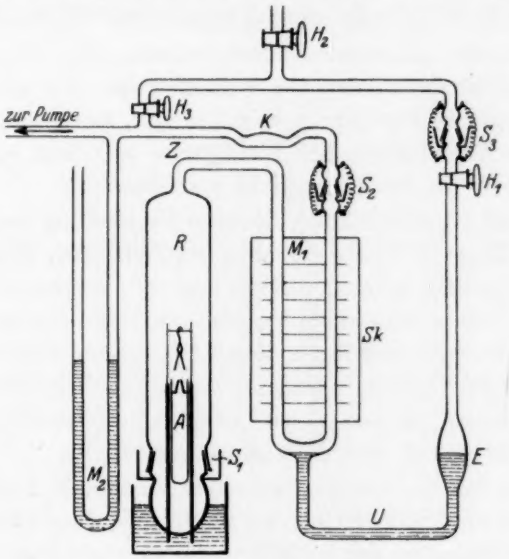

Fig. 1.

solange gehalten wird, bis letzterer sich nicht mehr ändert, d. h. bis Gleichgewicht eingetreten ist zwischen dem Druck des Dampfes und der Tension der adsorbierten Schicht. Die auf das Adsorbens niedergeschlagene Menge findet man darauf durch Wägung. Dadurch, dass man zu Beginn des Versuchs das Adsorbens mit der Flüssigkeit übergiesst, befreit man dessen Oberfläche von adsorbierten Gasen, vor allem von den adhärierenden Wasserschichten, deren Beseitigung durch Erwärmen und Evakuieren ausserordentlich schwer ist.

Den wichtigsten Teil der Apparatur bildet das zylinderförmige Rohr R (Fig. 1), am Ende mit einem grossen Schliff S_1 versehen, der

[1]) M. TH. ISSELSTEIN, loc. cit.

es gestattete, den ganzen unteren Teil des Zylinders mit dem eigentlichen Adsorptionsgefäss A, das zur Aufnahme des Adsorbens dient, herauszunehmen. M_1, hinter dem eine Skala Sk angebracht ist, dient zwei Zwecken: Zunächst hat es die Aufgabe, das Rohr R nach dem Verdampfen des flüssigen Adsorptivs durch Hochdrücken des in dem Bogen U und der Erweiterung E befindlichen Quecksilbers abzusperren. Ferner dient es als zusätzliches Manometer, indem es die nach dem Absperren noch erfolgenden Druckänderungen innerhalb R gegenüber dem äusseren Pumpkreis anzeigt.

Dieser besteht aus dem offenen Manometer M_2, zwei die Kapazität der Apparatur erhöhenden Glasbehältern, zwei Trockenflaschen, einem Rückschlagventil, das ein Vollaufen der Apparatur bei Versagen der Wasserstrahlpumpe verhindern soll, sowie einem Dreiwegehahn, der die Verbindung mit der Pumpe und dem äusseren Luftdruck vermittelt (in der Figur nicht gezeichnet).

H_1, H_2 und H_3 sind Hähne, die eine Verbindung des Quecksilber enthaltenden Bogens U mit der äusseren Luft bzw. dem Pumpkreis gestatten. K endlich ist eine vertieft liegende, wannenartige Erweiterung der zur Pumpe führenden Verbindung, dazu bestimmt, das sich bei höheren Drucken gerade an dieser Stelle vorübergehend kondensierende Adsorptiv aufzunehmen. S_2 und S_3 sind Quecksilberschliffe, die den Anschluss des aus R, M_1 und U bestehenden, zusammenhängenden Systems an den Pumpkreis gestatten.

Sämtliche Schliffe wurden mit einer heissen, in Fett getauchten Nadel ganz schwach eingefettet. Es zeigte sich, dass dieses Verfahren ein sicheres Dichthalten der Schliffe verbürgt, ohne dass ein Angreifen des Fettes durch die Dämpfe festzustellen war. Um den grossen Schliff S_1, der, namentlich wenn die Apparatur mehrere Tage im Vakuum gestanden hatte, sich sehr schwer öffnen liess, wurden nach dem von COOLIDGE[1]) angegebenen Verfahren einige Drahtwindungen gelegt, die, elektrisch geheizt, ein müheloses Öffnen gestatteten. Den unteren Teil des Schliffes S_1 zeigt Fig. 2. Er ist mit dem Quecksilbergefäss Q umgeben. Am unteren Ende trägt er zwei Einschmelzungen P_1 und P_2 von Platindrähten, die zur Zuleitung eines elektrischen Stromes ins Vakuum dienen. Über den Einschmelzungen befindet sich in den Röhrchen M_1 und M_2 trockenes Quecksilber, das einen guten Kontakt der Platindrähtchen mit den Kupferstäben N_1 und N_2

[1]) COOLIDGE, J. Am. chem. Soc. **46**, 596. 1924.

vermittelt. P_1 hat direkten Kontakt mit dem Quecksilber des grossen Gefässes O, in das der Schliff während des Versuchs eintaucht. Dem Quecksilber dieses Gefässes fallen dabei zwei Aufgaben zu: Zunächst gibt es dem ganzen aus R, M_1 und U (Fig. 1) bestehenden zusammenhängenden System durch seinen Auftrieb, der durch das in Q (Fig. 2) befindliche Quecksilber sowie durch eine bei Z (Fig. 1) angreifende Klammer kompensiert wird, eine gewisse Beweglichkeit. Ferner ist ein Pol einer Batterie an das in O befindliche Quecksilber gelegt und somit über P_1 der Kontakt nach N_1 hergestellt, während P_2 durch einen mit Quecksilber gefüllten Gummischlauch mit dem anderen Pol

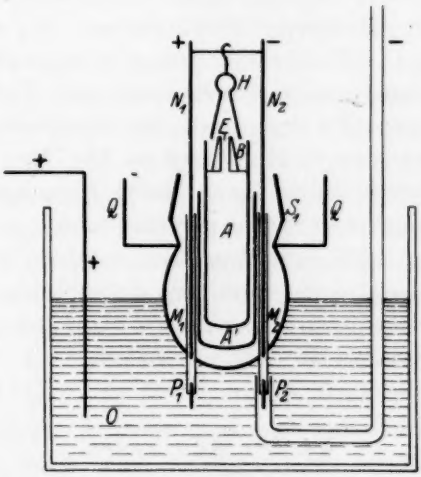

Fig. 2.

der Batterie verbunden ist. Das zwischen N_1 und N_2 befindliche, in A' versenkte Adsorptionsgefäss A, das zur Aufnahme des flüssigen Adsorptivs sowie des Pulvers bestimmt ist, trägt am oberen Ende einen Schliff, dessen mit einem Gewicht beschwertes Hütchen H während des Versuchs an einem zwischen N_1 und N_2 ausgespannten Silberdrähtchen aufgehängt ist. Nach Beendigung eines Versuchs wird das Silberdrähtchen durchgeschmolzen, H fällt herab und schliesst somit A.

Es wurden drei Adsorptionsgefässe benutzt. Sie hatten ein Volumen von etwa 11 cm^3 und konnten 22 bis 23 g Glaspulver oder 52 bis 54 g Silberpulver aufnehmen. Die Öffnung des Schliffes E des Adsorptionsgefässes wurde, um ein Überreissen des Pulvers während

des Auspumpens zu verhindern, das ein mangelhaftes Schliessen des Schliffs zur Folge gehabt hätte, mit Platingaze verstopft. Es zeigte sich, dass der Verdampfungsprozess dadurch kaum behindert, der beabsichtigte Zweck dagegen vollkommen erreicht wurde.

Das zusammenhängende System aus R, M_1 und U (Fig. 1) tauchte in einen grossen, mit destilliertem Wasser gefüllten Glasbottich, der elektrisch (Chromindraht durch Gummischlauch isoliert) geheizt wurde. Die Temperatur konnte tagelang bis auf $^1/_{10}°$ konstant gehalten werden.

§ 3. Herstellen des Glas- und Silberpulvers und Bestimmen der Oberfläche derselben.

Das benutzte Glaspulver (Schottsches Glas) wurde nach dem Verfahren von G. C. Schmidt und Durau[1]) gereinigt. Die Oberfläche des Glas- und Silberpulvers wurde nach dem Verfahren von Terwellen[2]) bestimmt. Es ergab sich die Oberfläche des Glaspulvers als Mittelwert aus etwa 24 Messungen zu 234·73 cm^2 auf 1 g Pulver.

Das Silberpulver wurde durch Feilen eines aus reinstem Silber bestehenden zylindrischen Stabes hergestellt. Es wurde wie das Glaspulver durch zwei Siebe mit den Maschenzahlen 310 und 4900 auf 1 cm^2 gesiebt. Dann wurde es mittels eines Stahlmagneten von den vorhandenen Stahlsplittern befreit, sorgfältig mit destilliertem Wasser gespült und schliesslich bei 165° getrocknet.

Die Oberfläche ergab sich zu 82·57 cm^2 auf 1 g Pulver.

§ 4. Der Arbeitsgang.

Zu Beginn eines Versuchs wurde das Adsorptionsgefäss A zur Hälfte mit dem flüssigen Adsorptiv gefüllt und dann das Pulver langsam bis zum Rande des Gefässes eingeschüttet. Auf diese Weise wurden Luftblasen im Innern des Gefässes, die sonst beim Auspumpen ein Ausstossen des Pulvers verursachen konnten, völlig vermieden. Der Schliff des Adsorptionsgefässes wurde sehr sorgfältig von etwa vorhandenen kleinen Körnchen mit einem Pinsel befreit, damit ein sicheres Schliessen des Schliffs verbürgt war. Darauf wurde die Öffnung des Gefässes mit dem Pfropfen aus Platingaze geschlossen. Das so gefüllte Adsorptionsgefäss wurde in das zu seiner Aufnahme bestimmte Röhrchen A' (Fig. 2) gebracht, der Schliff S_1 (Fig. 1) in

[1]) G. C. Schmidt und F. Durau, Z. physikal. Ch. **108**, 128. 1923. Siehe auch Friedrich Schelte, Z. physikal. Ch. **114**, 397. 1925. [2]) J. Terwellen, Z. physikal. Ch. (A) **153**, 52. 1931.

der schon erwähnten Weise schwach eingefettet und das mit einem Gewicht beschwerte Hütchen A an dem zwischen N_1 und N_2 (Fig. 2) ausgespannten Silberdrähtchen aufgehängt. Darauf wurde der Schliff S_1 geschlossen, Q mit dem Quecksilber gefüllt und das zusammenhängende System R, M_1 und U (Fig. 1) in das Wasserbad gebracht, wobei der untere Teil des Schliffs S_1 in das in O (Fig. 2) befindliche Quecksilber tauchte. Nun wurden die Schliffe S_2 und S_3 sowie der Hahn H_2 (Fig. 1) geschlossen und die Hähne H_1 und H_3 geöffnet. Sodann wurde ganz langsam mit dem Auspumpen begonnen, während das Wasserbad auf die Versuchstemperatur gebracht wurde. Das bald einsetzende Verdampfen der Flüssigkeit im Adsorptionsgefäss konnte gut in seinen Einzelheiten verfolgt werden. Natürlich wurde dafür Sorge getragen, dass das Verdampfen nicht etwa explosiv erfolgte, da dann die Gefahr bestand, dass das Pulver trotz des Platinnetzes herausgeschleudert würde. Ausgepumpt wurde bis auf einen Druck, der um einige Millimeter niedriger als der beabsichtigte Versuchsdruck war und dann während des Verdampfungsprozesses die Pumpgeschwindigkeit so reguliert, dass die in der Zeiteinheit abgesogene Menge gleich der verdampfenden war, der Druck somit konstant blieb. Wurde mit Drucken gearbeitet, die über der Dampftension bei Zimmertemperatur lagen, so musste der Gang des Auspumpens und Verdampfens in einer später geschilderten Weise etwas geändert werden.

Wenn nach einigen Stunden — je nach Druck und Temperatur — dem Augenschein nach keine Flüssigkeit im Adsorptionsgefäss vorhanden war, was sich auch an einem plötzlichen Sinken des Druckes bemerkbar machte, wurde das Rohr R (Fig. 1) gegen den äusseren Pumpkreis abgesperrt. Zu diesem Zwecke wurden H_3 und H_1 geschlossen und H_2 für kurze Zeit geöffnet. Dadurch wurde in dem zwischen H_3 und H_1 liegenden Glasrohr der Atmosphärendruck hergestellt. Nun wurde H_1 ganz vorsichtig geöffnet, so dass das jetzt einsetzende Steigen des in U befindlichen Quecksilbers in das absperrende Manometer nicht zu plötzlich erfolgte. War der gewünschte Stand erreicht, wurde H_1 wieder geschlossen. Meistens zeigte sich dann im Laufe der nächsten Stunden — bei hohen Drucken Tage — eine geringe Zunahme des Druckes im abgesperrten Teil. Dies lässt sich daraus erklären, dass sich immer noch Spuren von Flüssigkeit kapillar zwischen den Pulverkörnchen befanden, die dann nur langsam verdampften. Die Temperatur wurde während dieser Wartezeit

bis auf $^1/_{10}°$ C konstant gehalten. Hatte sich endlich während 24 Stunden der Druck in R nicht mehr geändert, so konnte angenommen werden, dass sämtliche Flüssigkeit verdampft und das Adsorptionsgleichgewicht hergestellt sei. Dann wurde das Silberdrähtchen durchgeschmolzen und, indem das Hütchen herunterfiel, das Adsorptionsgefäss geschlossen. H_3 wurde geöffnet, wodurch sich der zwischen H_1 und H_3 bestehende Überdruck in die gesamte Apparatur mit ihrem grossen Volumen, ohne merkliche Drucksteigerung hervorzurufen, ausglich. Dann wurde vorsichtig H_1 geöffnet, womit die Absperrung von R gelöst wurde. Jetzt konnte auf dem Wege über die beiden Trockenflaschen der Atmosphärendruck in der Apparatur wieder hergestellt werden. S_2 und S_3 wurden darauf gelöst, das im Heizgefäss befindliche System herausgenommen, der Schliff S_1, wie schon geschildert, elektrisch erwärmt und geöffnet. Schliesslich wurde das Adsorptionsgefäss sorgfältig gewogen.

Es ist schon erwähnt worden, dass bei Drucken, die über der Dampftension bei Zimmertemperatur lagen, die Art des Auspumpens und Verdampfens etwas geändert werden musste. Es wurde dann schneller als sonst ausgepumpt, und zwar bis auf einen etwas unter der Dampftension bei Zimmertemperatur liegenden Druck. Dabei kondensierte sich der Dampf an der Stelle grössten Temperatur- und somit Druckgefälles in der zu seiner Aufnahme bestimmten Wanne K (Fig. 1). Durch das schnellere Auspumpen kondensierte sich aber auch der Dampf innerhalb B (Fig. 2), so dass nach kurzer Zeit das Pulver fast trocken und aus dem Stand der Flüssigkeit in B auf den Fortschritt der Verdampfung geschlossen werden konnte. Aus dem bekannten Volumen des abzusperrenden Systems konnte leicht die Höhe des Flüssigkeitsstandes in B berechnet werden, bei der die Absperrung erfolgen musste, damit die noch aus B verdampfende Flüssigkeit das abgesperrte Volumen auf den gewünschten Druck bringen konnte. B wurde bei diesen Versuchen zur besseren Kontrolle des Flüssigkeitsstandes mit einer kleinen Skala versehen. Da die Kürze der Quecksilbersäulen in M_1 (Fig. 1) die Ausbildung eines wesentlich höheren Druckes in R nicht zuliess, wurde mit Massgabe der Druckzunahme in R Luft in den Aussenkreis eingelassen. War der verlangte Druck in R erreicht, ohne dass die Verdampfung beendet war, so konnte der Überdruck vorsichtig in den Aussenkreis abgelassen werden. Es wurden zu diesem Zweck die Quecksilbersäulen in M_1 so weit heruntergelassen, dass sie nur noch eben den

absperrenden Bogen ausfüllten. Dann strömte der neugebildete Dampf ruckweise unter Hochheben der Quecksilbersäule in den Pumpkreis, ohne dass die Gefahr bestand, dass Luft aus dem im Aussenkreis befindlichen Gasgemisch in das Gefäss R eindringen konnte. Nach Beendigung der Verdampfung wurde das Quecksilber in M_1 wieder hochgedrückt und der Versuch, wie schon oben geschildert, zu Ende geführt. Die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts dauerte bei diesen Versuchen mehrere Tage.

Nach beendetem Versuch wurde das Adsorptionsgefäss sorgfältig gewogen. Dabei zeigte es sich, dass das Gewicht des Gefässes während der ersten 10 Minuten ständig etwas zunahm, und zwar um etwa 0·3 mg. Dass diese Gewichtsänderung nicht von irgendwelchen Vorgängen im Innern des Gefässes herrührte, konnte daraus geschlossen werden, dass bei einigen Leerversuchen, bei denen das ungefüllte Gefäss im Vakuum gestanden hatte und dann geschlossen worden war, dieselbe Erscheinung in gleicher Höhe beobachtet wurde. Die Erklärung dieser Gewichtszunahme liegt wohl in dem Niederschlagen des Wasserdampfes aus der Luft an der Oberfläche des Glasgefässes. Es wurde deswegen bei allen Versuchen auf das Konstantwerden des Gewichts, das nach etwa 10 Minuten eintrat, gewartet. Darauf wurde das Adsorptionsgefäss mehrere Stunden auf 165° erhitzt, um das adsorbierte Pentan bzw. CS_2 zu vertreiben. Nachdem das Gefäss im Exsiccator erkaltet war, wurde es wie beim ersten Male gewogen, also das Konstantwerden des Gewichts abgewartet. Da die Wägungen stets am gleichen Tage im Abstand von etwa 4 Stunden aufeinander erfolgten, konnte angenommen werden, dass die Luftfeuchtigkeit sich während der Zeit nicht wesentlich geändert habe und somit der an und für sich schon nicht grosse Effekt in beiden Fällen fast gleich sei. Bei der folgenden Differenzbildung der beiden Gewichte musste er dann herausfallen. Gearbeitet wurde mit Drucken von etwa 0·05 bis 0·9 der Dampftension. Bei Versuchen bei noch geringerem Druck waren die adsorbierten Mengen zu gering.

Im allgemeinen wurde das Adsorptionsgleichgewicht „von unten", d. h. unter Druckerhöhung erreicht. Bei einigen Versuchen erfolgte die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts „von oben", d. h. dadurch, dass die Versuche bis zum restlosen Verdampfen der Flüssigkeit bei einer um einige Grade höheren Temperatur erfolgten, und dann die Apparatur auf die übliche Versuchstemperatur abgekühlt wurde. Beide Wege führten zu den gleichen Resultaten.

§ 5. Die Berechnung der Versuche.

Die Berechnung der adsorbierten Menge geschieht auf Grund folgender Überlegung: Bei der ersten Wägung wird festgestellt: G_1 = Gewicht des Adsorptionsgefässes + Gewicht des Pulvers + Gewicht des Platinpfropfens + adsorbierte Menge + Toter Raum TR, worunter wir den mit Dampf gefüllten Zwischenraum zwischen den Pulverpartikelchen verstehen wollen. Bei der Wägung nach Erhitzen setzt sich das Gewicht wie folgt zusammen:

G_2 = Gewicht des Adsorptionsgefässes + Gewicht des Pulvers + Gewicht des Platinpfropfens + TR Luft.

Die Differenzbildung ergibt:

$G_1 - G_2$ = adsorbierte Menge + TR Dampf − TR Luft, also

adsorbierte Menge $A = G_1 - G_2 + TR$ Luft − TR Dampf.

Eine gewisse Schwierigkeit bereitete die rechnerische Behandlung des „Toten Raums". Die ursprünglich vertretene Annahme, dieser sei nur mit Dampf in der Dichte, die dem Versuchsdruck entspräche, angefüllt, setzt natürlich ein völliges Dichthalten des Schliffs, mit dem das Adsorptionsgefäss geschlossen wurde, voraus. Durch sorgfältiges Nachschleifen des Schliffs vor jedem Versuch suchte ich diese Forderung zu erfüllen; es zeigte sich jedoch, dass es unmöglich ist, auf diesem Wege ein vollständiges Dichthalten des Schliffs zu erreichen. Besondere Versuche ergaben, dass tatsächlich Luft in das Adsorptionsrohr eingedrungen war.

Die adsorbierte Menge berechnet sich somit zu:

$$A = G_1 - G_2 + (TR \text{ Luft} - TR \text{ Dampf} + \text{Luft}).$$

Das Gewicht des mit Luft angefüllten TR ergibt sich leicht aus dem Volumen des Adsorptionsgefässes vermindert um das des Pulvers; das Gewicht des mit Dampf und Luft angefüllten toten Raums aus dem auf Wiegetemperatur reduzierten Partialdruck des Dampfes und dem diesen auf Atmosphärendruck ergänzenden Druck der nachgedrungenen Luft.

Der Berechnung der Schichtenzahl wurden folgende Werte zugrunde gelegt: Molekulargewicht des $CS_2 = 76{\cdot}125$; $C_5H_{12} = 72{\cdot}10$; spez. Gewicht im flüssigen Zustand $CS_2 = 1{\cdot}265$; $C_5H_{12} = 0{\cdot}6217$. Loschmidtsche Zahl: $6{\cdot}09 \cdot 10^{23}$.

Die Grundfläche des Adsorptivmoleküls ergibt sich dann zu[1])

$$\Phi = \sqrt[3]{\left(\frac{M}{6{\cdot}09 \cdot 10^{23} \cdot s}\right)^2},$$

wenn M das Molekular- und s das spez. Gewicht bedeutet.

Die einem Molekül wirklich zur Verfügung stehende Fläche ergibt sich zu:

$$F = \frac{O \cdot M}{6{\cdot}09 \cdot 10^{23} \cdot A},$$

wobei O die Oberfläche des Pulvers und A die adsorbierte Menge in Gramm bedeutet. Die Division $\Phi : F$ liefert schliesslich die Schichtenzahl.

§ 6. Die Messungen.

Die Ergebnisse der Versuche sind in den Fig. 3, 4 und 5 und den Tabellen 1 bis 5 dargestellt.

Tabelle 1. CS_2 an Glas. $T = 43{\cdot}5°$ C. Sättigungsdruck 690 mm.

Druck P in mm	Schichtenzahl N	log N
89·5	9·22	0·96466
166·6	13·63	1·13462
210·2	16·41	1·21526
232·9	18·10	1·25762
421·1	33·33	1·52282
536·0	48·53	1·68577

Tabelle 2 und 3 und Fig. 4 geben den Verlauf der Adsorption von CS_2 bei 25° und 43·5° an Silberpulver wieder. Es zeigt sich eine weitgehende Ähnlichkeit der beiden mit Glas- und Silberpulver erhaltenen Kurven; die adsorbierten Mengen CS_2 sind beim Glase etwas grösser als bei Silber, bei Pentan gilt das umgekehrte. Man erkennt ferner aus den Kurven, dass die Sättigung sehr wenig ausgeprägt ist.

Tabelle 2. CS_2 an Silber. $T = 43{\cdot}5°$ C. Sättigungsdruck $\sim$ 690 mm.

Druck P in mm	Schichtenzahl N	log N
21·1	5·85	0·76668
53·4	7·32	0·86463
131·0	10·86	1·03598
228·9	14·79	1·16993
366·8	22·65	1·35503
448·0	32·31	1·50930
573·0	48·31	1·68406

[1]) Vgl. G. C. Schmidt und F. Durau, Z. physikal. Ch. **108**, 128. 1923.

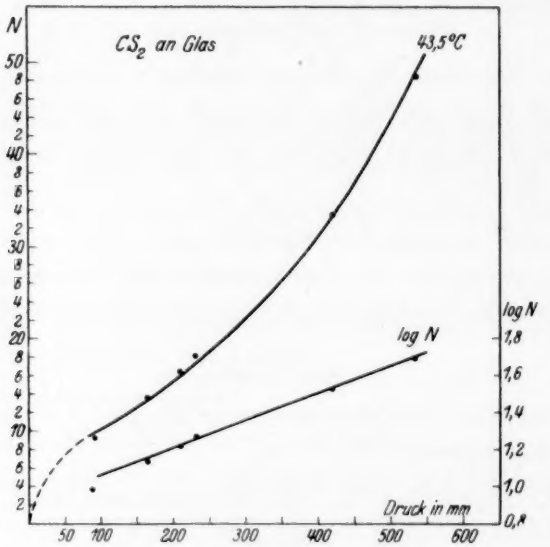
N
CS_2 an Glas
43,5°C
log N
Druck in mm
50 100 200 300 400 500 600
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8

Fig. 3.

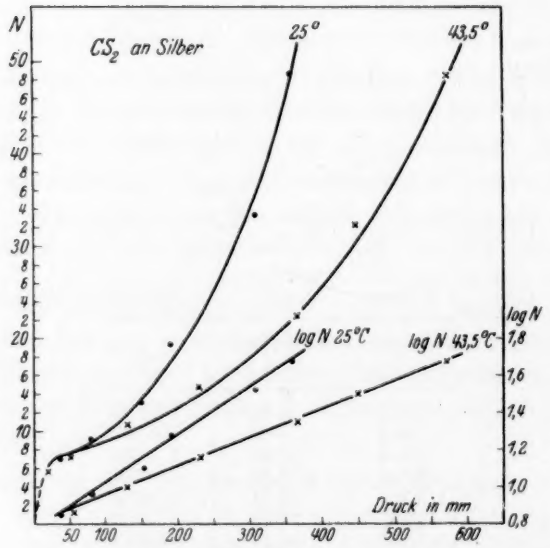
N
CS_2 an Silber
25°
43,5°
log N 25°C
log N 43,5°C
log N
Druck in mm
50 100 200 300 400 500 600
1,8
1,6
1,4
1,2
1,0
0,8

Fig. 4.

Der Einfluss der Temperatur äusserte sich in gewohnter Weise in einer starken Abnahme der adsorbierten Menge bei steigender Temperatur.

Bei sämtlichen mit CS_2 erhaltenen Kurven liegen die Logarithmen der Schichtenzahlen oberhalb der Sättigung und somit auch die der adsorbierten Mengen auf einer Geraden (vgl. Fig. 3 und 4). Es folgt daraus, dass sich die Kurve, welche die Versuchswerte verbindet, als Exponentialfunktion von der Form $N = a \cdot b^P$ bzw. $A = a' \cdot b'^P$ darstellen lässt, wobei N die Schichtenzahl, A die adsorbierte Menge, P den Druck und a und b bzw. a' und b' Konstanten bedeuten.

Tabelle 3.

CS_2 an Silber. $T = 25°$ C. Sättigungsdruck $\sim$ 365 mm.

Druck P in mm	Schichtenzahl N	log N
38·5	6·95	0·84151
81·7	9·09	0·95885
151·5	12·55	1·09879
188·2	19·06	1·28022
308·2	33·50	1·52486
357·2	48·68	1·68737

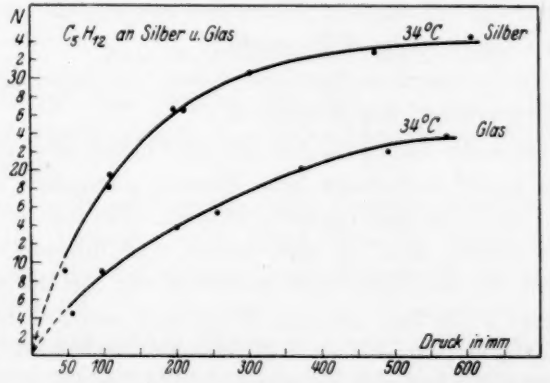

Fig. 5.

Die bekannte Adsorptionsformel hat dagegen die Form $A = a \cdot P^b$. Sie bezieht sich aber nur auf den ersten Teil der Kurve, der von mir nicht näher untersucht werden konnte.

Die mit Pentan aufgenommenen Isothermen (Tabelle 4 und 5, Fig. 5) zeigen gegenüber den mit CS_2 erhaltenen die gewohntere Form:

zunächst mit steigendem Druck starker Anstieg der adsorbierten Menge, dann von 0·4 bis 0·5 der Dampftension an Sättigung.

Um sicher zu gehen, dass diese Gestalt der Pentanisothermen nicht auf eine Verunreinigung zurückzuführen sei, wurde das Pentan (reinstes Kahlbaumpräparat) noch dreimal fraktioniert und dann Kontrollversuche ausgeführt. Die erhaltenen Werte liegen auf der Kurve.

Tabelle 4.

C_5H_{12} an Silber. $T = 34°$ C.
Sättigungsdruck 700 mm.

Druck P in mm	Schichtenzahl N
47·1	9·03
105·3	18·05
107·7	19·67
194·7	26·71
211·7	26·50
299·8	30·65
473·3	32·80
606·7	34·57

Tabelle 5.

C_5H_{12} an Glas. $T = 34°$ C.
Sättigungsdruck 700 mm.

Druck P in mm	Schichtenzahl N
57·4	4·52
95·6	9·00
124·1	10·34
198·6	13·76
255·2	15·43
371·7	20·32
491·3	22·14
570·9	23·81

§ 7. Ergebnisse.

Zur Erklärung der starken Adsorption bei organischen Dämpfen sind zwei Hypothesen aufgestellt worden:

1. Die Kondensation des Dampfes in den Kapillaren zwischen den einzelnen Pulverteilchen des Adsorbens,

2. beim Glase die Auflösung des Dampfes in der Quellungsschicht.

Die erste Annahme versagt beim Pentan, denn man hätte dann in der Kurve einen Buckel erhalten müssen. Die zweite Erklärung versagt beim Silber, denn es sind bisher noch niemals Anzeichen dafür gefunden worden, dass die Oberflächen der Metalle wie die des Glases „quellen". Es hat zwar J. Werner[1]) aus lichtelektrischen Messungen nachgewiesen, dass die Oberfläche der Metalle in Luft in eine die Elektrizität schlecht leitende Molekularschicht übergeht (lose Metall-Sauerstoff- oder lose Metall-Wasserverbindung?), aber dass diese Molekularschicht gegen 35 Schichten Pentan und etwa 50 Schichten CS_2 zu lösen vermag, ist ausgeschlossen. Im Gegenteil hätte man erwarten müssen, dass die Adsorption der Dämpfe sehr klein wäre,

[1]) J. Werner, Z. Physik, erscheint demnächst.. Vgl. auch J. Klumb, Z. Physik **47**, 652. 1928.

da die Valenzen der Oberfläche durch die Luftmoleküle gesättigt werden. Die Versuche zeigen unzweideutig, dass sich die Dämpfe in vielen Schichten niederschlagen. Dies steht im Einklang mit dem von DURAU[1]) gefundenen Satz: die adsorbierte Menge steigt mit dem Siedepunkt an. Bei den verhältnismässig hohen Siedepunkten von CS_2 und Pentan ist die Adsorption gross, bei H_2, N_2 usw. sehr klein. Wahrscheinlich spielen hierbei VAN DER WAALSsche Kräfte, die polare Natur der Molekeln, Gitterstörungen usw. eine Rolle.

Von grossem Interesse wäre es, die Adsorption an jungfräulichem Metall zu untersuchen, ob sich hier vielleicht ähnliche Verhältnisse zeigen, wie bei den in der Einleitung erwähnten Versuchen von FRAZER, PATRICK und SMITH. Derartige Versuche sollen demnächst in Angriff genommen werden.

Meine Resultate stehen im besten Einklang mit den Ergebnissen von RAGNAR STRÖMBERG[2]), der bei der Adsorption von Wasserdampf an Glas, Quarz, Platin und Gold stets eine grosse Anzahl von Schichten feststellte; z. B. bei Platin im Bereich von 0·16 bis 15 mm Wasserdampfdruck 2 bis 204 Moleküldurchmesser und ähnlich bei den übrigen Adsorbentien. Diese wie meine Versuche stehen im Widerspruch zu allen Theorien, die mit monomolekularen Schichten rechnen.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Adsorptionsisothermen von CS_2 und C_5H_{12} an Silber- und Glaspulver werden aufgenommen bei Drucken von 0·05 bis 0·9 der Dampftension.

2. Da die Adsorption am Silber analog verläuft wie am Glas, so sprechen die Versuche nicht dafür, dass die starke Adsorption von Dämpfen an Glas auf einen Lösungsvorgang in der Quellschicht zurückzuführen ist.

3. Der Einfluss der Temperatur zeigt sich in gewohnter Weise durch Abnahme der adsorbierten Menge bei steigender Temperatur.

4. Beim CS_2 nimmt die Adsorption mit dem Druck anfangs stark zu, darauf tritt Sättigung ein, die aber nicht sehr ausgeprägt ist, schliesslich nimmt bei weiterer Druckzunahme die Adsorption stark zu.

---

[1]) F. DURAU, Ann. Physik **87**, 877. 1928. [2]) RAGNAR STRÖMBERG, Handlingar. Stockholm **6**, 122. 1928. Physikal. Ber. **11**, 2. Tl., 602. 1930.

5. Die ausgleichenden Adsorptionsisothermen bei CS_2 lassen sich bei höheren Drucken in der Form darstellen: $N = a \cdot b^P$, wo N die Anzahl der Schichten, P den Druck und a und b Konstanten bedeuten.

6. Bei Pentan erscheint die Adsorption in gewohnter Form mit zunächst starkem Anstieg bis zur Ausbildung eines Sättigungswertes.

7. Die Versuche stehen im Widerspruch mit allen Theorien, die mit monomolekularen Schichten rechnen.

Zum Schluss möchte ich nicht versäumen, Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. C. Schmidt für die Anregung zur Arbeit, sowie für die reiche Unterstützung, die mir im Laufe der Untersuchung zuteil wurde, meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen. Ebenso danke ich der Förderungsgesellschaft der Westfälischen Wilhelms-Universität für Bewilligung von Mitteln.

Münster i. W., Physikalisches Institut.

Zur Elektrochemie des Magnesiums.

Von

Sven Bodforss.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 12. 30.)

Die Abhängigkeit des Magnesiumpotentials von der Wasserstoffionenkonzentration in wässerigen Lösungen von verschiedenen Magnesiumsalzen. Die Beeinflussung des Potentials durch Gegenwart von Ammoniumsalzen, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und organischen komplexbildenden Stoffen. Theoretische Schlussfolgerungen.

Bei einer Untersuchung über das elektrochemische Verhalten des Berylliums[1]) schloss ich aus den Resultaten, dass das Metall in wässerigen Lösungen in elektromotorischem Gleichgewicht mit einwertigen Berylliumionen steht. Bei vielen anderen Metallen wie *Ca* und *Ba* ist die Existenz von niederwertigen Ionen in den festen Subhaloidsalzen wohl ziemlich sicher[2]), in wässerigen Lösungen hat man sie meines Wissens nicht nachgewiesen, da die Subsalze von Wasser schnell zersetzt werden [Ausnahme Silbersubfluorid und vielleicht andere Silbersalze[3])]. Ist diese Geschwindigkeit nicht sehr gross, so müssen Subionen in einer zwar kleinen aber endlichen Konzentration mit dem entsprechenden Metall in Gleichgewicht stehen. Ich habe deshalb versucht die elektromotorischen Verhältnisse bei Magnesium, dem mit Beryllium am nahesten verwandten Metall, ausführlicher als bisher zu studieren. Das Magnesium ist zwar vielfach untersucht worden[4]), das Thema ist aber noch eingehender Bearbeitung bedürftig.

Der Zweck dieser Untersuchung ist das Magnesiumpotential in wässerigen Lösungen zu messen. Ein Metallpotential ist nach der Nernstschen Theorie nur von der Metallionenkonzentration abhängig. Nun ist seit früher[5]) bekannt, dass das Magnesiumpotential in hohem Grade von der Acidität der Lösung abhängt, während die Bedeutung

[1]) Bodforss, Z. physikal. Ch. **124**, 66. 1926. **130**, 82. 1927. [2]) Wöhler und Rodewald, Z. anorg. Ch. **61**, 54. 1909. [3]) Vgl. auch Denham, J. chem. Soc. **93**, 424, 883. 1908. [4]) Ausführliche Literaturzitate bei Beck, Rec. Trav. chim. **41**, 353. 1922. Müller und Knaus, Z. anorg. Ch. **130**, 173. 1923. Smits, Akad. Amsterdam Versl. **29**, 819. 1921. **32**, 353. 1923. [5]) Vgl. Beck, loc. cit., Bodforss, loc. cit.

der Magnesiumionen als potentialbestimmender Faktor verneint worden ist[1]).

Wenn dem wirklich so wäre, hätten wir hier gegen alle anderen untersuchten Metalle eine merkwürdige Ausnahme. Das elektrochemische Verhalten des Magnesiums bietet demnach ein ganz besonderes Interesse. Die Schwierigkeiten für die Erhaltung eindeutiger Resultate sind aber hier ganz besonders gross.

Das Metall ist nämlich den Lösungen gegenüber nicht genügend indifferent. Wir können also nicht immer, wie z. B. bei Zink oder Silber, ein ganz konstantes Endpotential abwarten, denn die Lösungen ändern durch Reaktion mit dem Metall dauernd ihre Zusammensetzung. Ist schon vom Anfang an viel Magnesiumsalz vorhanden, so kann man zwar die Konzentration der $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen als konstant betrachten, die Wasserstoffionen verschwinden aber mehr und mehr und die Lösung wird zuletzt von Magnesiumhydrat getrübt. Das Potential geht auch gleichzeitig von einem sehr unedlen Wert kontinuierlich in einen unbestimmten, ziemlich positiven Wert über.

Die meisten Forscher haben statt dessen das Anfangspotential bestimmt, d. h. denjenigen Wert, den sie möglichst schnell nach dem Eintauchen des Metalls in der Lösung haben messen können. Diese Methode scheint mir keine genügende Sicherheit zu bieten. Bei mehreren gut untersuchten Metallen wissen wir, dass das Anfangspotential manchmal von der Gleichgewichtslage weit entfernt ist. Es ist also, auch wenn keine festen Depolarisatoren vorhanden sind, eine gewisse Zeit notwendig, um eine sichere Einstellung zu erzielen. Dazu kommt, dass bei Magnesium das Anfangspotential gewöhnlich sehr unbestimmt ist, da es sich sehr rasch verändert. In gewissen Lösungen gehen diese Änderungen immer nach positiveren, in anderen nach negativeren Werten, ohne dass während dieser kurzen Zeit eine bemerkbare Veränderung in der Zusammensetzung der Lösung stattgefunden hat.

Die früheren Messungen des Magnesiumpotentials haben gewöhnlich das Ziel gehabt das Gleichgewicht $Mg \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot}$ festzustellen, unter der Voraussetzung, dass dieses Gleichgewicht in wässerigen Lösungen erreicht werden kann. Diese vorausgefasste Meinung hat wohl dazu beigetragen, dem gewöhnlich sehr unedlen Momentanpotential einen besonderen Wert zuzuschreiben. Da das Potential eine Funktion von

[1]) Baborovsky, Z. Elektrochem. **11**, 471. 1905.

der Wasserstoffionenkonzentration ist, dürfte es nicht wahrscheinlich sein, dass wir an einer *Mg*-Elektrode in wässerigen Lösungen das Gleichgewicht $Mg \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot}$ beobachten können[1]). Ein zufällig gemessenes sehr negatives Potential dürfte demnach in dieser Hinsicht bedeutungslos sein.

Um die Frage möglichst objektiv beurteilen zu können, habe ich die Änderung des Magnesiumpotentials mit der Zeit für eine Menge Lösungen von zweckmässig gewählter Zusammensetzung verfolgt. Ein vereinzeltes Magnesiumpotential ist selten reproduzierbar. Bestimmt man aber eine Menge solche Zeitkurven in derselben Weise und mit Elektroden, die immer in genau derselben Weise vorbereitet (formiert) worden sind, so sind diese Kurven miteinander besser vergleichbar und wir können aus der Änderung des Potentials bei verschiedenen Zusätzen (Säuren, Komplexbildner usw.) einen besseren Einblick in den Mechanismus der potentialbestimmenden Reaktionen erwarten.

Die verwendeten Lösungen müssen sehr rein sein, besonders dürfen sie keine Spur von Schwermetallen enthalten, diese werden sonst auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden, was starke Potentialschwankungen hervorruft. Die Pufferlösungen sind der Haltbarkeit wegen mit Toluol versetzt, was, wie besondere Versuche gezeigt haben, gefahrlos sein dürfte.

Für Lösungen, die nicht gepuffert sind (reines $MgSO_4$, $MgCl_2$ usw.) wurde die Acidität colorimetrisch oft geprüft. Neubereitete 1 norm. Lösungen von $MgSO_4$ und $MgCl_2$ zeigten gegen Bromthymolblau und Bromkresolpurpur $p_H = 5{\cdot}8$ bis $6{\cdot}0$.

Die übrigen Lösungen wurden stets mit der Chinhydronelektrode[2]) gemessen und immer zu dieser Bestimmung frisch bereitet, waren also nicht mit den *Mg*-Elektroden in Berührung gewesen. Da die Auflösung der Elektroden in den benutzten, sehr schwach sauren Lösungen gering ist, kann man wenigstens in den Pufferlösungen von einer grösseren Aciditätsänderung während der Messung des *Mg*-Potentials absehen. Die Chinhydronpotentiale wurden immer übereinstimmend gegen zwei Elektroden, ein blankes und ein vergoldetes Platinblech, gemessen. Da die Chinhydronpotentiale den Logarithmen der Wasserstoffionenkonzentrationen proportional sind, habe ich unten

[1]) Bodforss, loc. cit. [2]) Zusammenfassende Monographie über die Chinhydronelektrode: Biilmann, Bl. Soc. chim. France (4) **41**, 213. 1927.

nur jene angegeben. Die Berechnung von p_H ist mit Hilfe der von BJERRUM (loc. cit.) ausgearbeiteten sehr bequemen Tabelle ausgeführt.

Sämtliche Potentialangaben beziehen sich auf die normale Kalomelelektrode unter Zwischenschaltung von Hebern mit gesättigter Chlorkaliumlösung und auf eine Temperatur von 18° bis 20°. Genauere Temperaturangaben sind zwecklos.

Um mich über die Zuverlässigkeit meiner Chinhydronmessungen zu informieren, wurden unter anderem reine Mischungen von Essigsäure und Natriumacetat gemessen. 0·1 norm. Lösungen von beiden ergaben z.B. $E_c = 0{\cdot}1506$ Volt. Daraus berechnet sich $[H^{\cdot}] = 2{\cdot}36 \cdot 10^{-5}$, während WALPOLE[1]) für dieselbe Mischung unter Verwendung einer gewöhnlichen Wasserstoffelektrode den Wert $2{\cdot}37 \cdot 10^{-5}$ erhalten hat. Die Kontrolle ist weiter mit Phosphatpufferlösungen ausgedehnt worden. Solche Kontrollmessungen bieten die Gewähr, dass die Elektroden nicht vergiftet sind, was mitunter geschehen kann. Es sind ferner mit fast denselben Resultaten drei verschiedene Chinhydronpräparate geprüft worden.

Als Material für die Elektroden wurden 8 bis 10 mm dicke Magnesiumstäbe (Kahlbaum) benutzt, das reinste zur Zeit erhältliche Präparat. Einzig bestimmbare Verunreinigung war Aluminium, Gehalt etwa 0·1 %. Ausserdem konnten colorimetrisch Spuren von Eisen nachgewiesen werden. Die abgedrehten Metallstäbe wurden mit dickwandigen Gummischläuchen überzogen, so dass nur etwa 1 cm von dem Metall frei blieb, und nach der Formierung in die betreffende Lösung eingehängt.

Zur Formierung wurde das Metall mit Schmirgelpapier gut abgeputzt, dann in verdünnte, reine Salzsäure bis zur lebhaften Gasentwicklung eingetaucht, mit einem leinenen Tuch schnell abgewischt und wieder mit Salzsäure geätzt, dann mit der betreffenden Lösung abgespült, sofort in das gefüllte Messgefäss eingetaucht und sodann die Rennuhr in Gang gesetzt. Diese Formierung erfordert eine gewisse Übung, um reproduzierbare Resultate zu geben, man muss schnell und peinlich sauber arbeiten. Die Potentiale wurden in gewöhnlicher Weise mit Kompensation (Walzenbrücke und Kapillarelektrometer) gemessen. Es gelingt gewöhnlich die erste Ablesung nach 10 bis 15 Sekunden zu machen, wenn man durch Vorversuche das Potential approximativ bestimmt hat.

[1]) WALPOLE, J. chem. Soc. **105**, 2508. 1914.

Jede Versuchsreihe wurde wiederholt, bis es deutlich wurde, ob sie reproduzierbar war oder nicht. Die Reproduzierbarkeit ist in neutralen oder mit Mineralsäuren angesäuerten Magnesiumsulfatlösungen ziemlich schlecht, die Abweichungen pflegen jedoch nicht 0·01 bis 0·02 Volt zu übersteigen; in Pufferlösungen von organischen Säuren ist sie gewöhnlich besser. Es muss aber bemerkt werden, dass manche Elektroden plötzlich ganz abweichende Resultate geben können.

Die elektrometrischen Bestimmungen beziehen sich also (wenn nicht besonders bemerkt ist) auf Magnesiumelektroden, die in Ruhe in den Lösungen hängen. Die Versuche sind auch auf neutrale Atmosphären und auf bewegte Lösungen ausgedehnt worden (siehe unten).

Um Platz zu sparen, ist nur ein ganz kleines Zahlenmaterial wiedergegeben, die charakteristischen Resultate sind in Kurvenzeichnungen zusammengefasst. Doch sind auch in den Zeitkurven der Übersichtlichkeit halber nicht alle Bestimmungen eingetragen.

Es gibt immer ein grosses Gebiet, wo das Magnesiumpotential innerhalb der Fehlergrenzen eine geradlinige Funktion des Chinhydronpotentials π_{Ch} ist.

Die Funktion

$$\frac{d\pi_{Mg}}{d\pi_{Ch}} = \frac{d\pi_{Mg}}{d\pi_{H_2}} = K,$$

d. h. die Änderung des Magnesiumpotentials mit dem Wasserstoffpotential scheint eine charakteristische Konstante für jede Lösung zu sein. Sie ist also von der Konzentration der anderen anwesenden Ionen abhängig. Am besten wird sie graphisch ermittelt. Ich habe die Konstante auch direkt aus den Versuchsergebnissen durch die Formel

$$K = \frac{\pi_{Mg_n} - \pi_{Mg_{(n-1)}}}{\pi_{Ch_n} - \pi_{Ch_{(n-1)}}}$$

berechnet.

Diese p_H-Abhängigkeit des Mg-Potentials für die benutzten Elektroden ist in den Tabellen unter K angeführt; andere Elektroden geben manchmal stark abweichende Werte.

A. Magnesium in 0·2 norm. Magnesiumsulfatlösung.

Die Zeitkurve ist in Fig. 1, $p_H = 6$, wiedergegeben. Sie geht von einem anfänglichen, sehr negativen Wert rasch zu positiveren Werten und erreicht nach etwa 10 Minuten einen ungefähren Grenzwert.

Wird die Sulfatlösung vom Anfang an mit wachsenden Mengen Schwefelsäure versetzt, so wird der Potentialabfall immer geringer (vgl. Fig. 1) und ändert zuletzt sein Vorzeichen: das Potential steigt

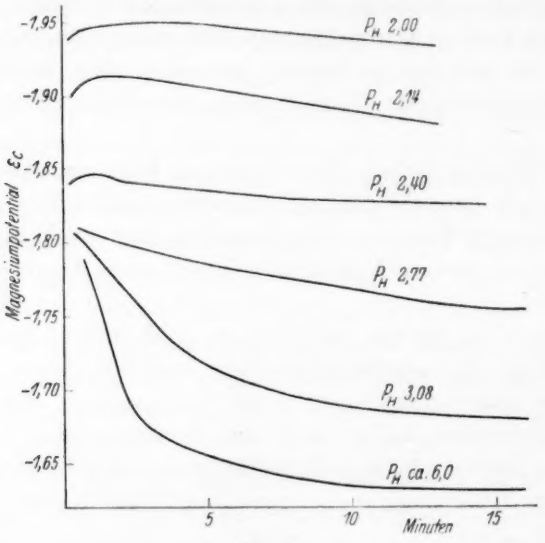

Fig. 1.

im Verlaufe des Versuchs. Wenn die Lösung wegen der Auflösung von Magnesium ihre Zusammensetzung (p_H) nicht geändert hätte, würden sämtliche Kurven wahrscheinlich am Ende fast horizontal verlaufen (vgl. die Pufferlösungen). Da sie jedenfalls aber innerhalb

Tabelle 1. *Mg* in 0·2 norm. Magnesiumsulfat mit Schwefelsäure. Schwefelsäurekonzentration in Milliäquivalent/Liter.

Konzentration der Schwefelsäure	π_{Mg}	$\pi_{\text{Chinhydron}}$	p_H	K
1·96	— 1·681	0·240	3·08	
3·85	— 1·742	0·258	2·77	— 3·37
5·66	— 1·787	0·267	2·61	— 3·86
7·40	— 1·819	0·274	2·49	— 4·04
9·10	— 1·827	0·279	2·40	— 3·72
16·70	— 1·880	0·294	2·14	— 3·68
23·10	— 1·932	0·302	2·00	— 4·04
33·30	— 1·965	0·311	1·84	— 3·95
91	— 2·01	0·359	K im Mittel	— 3·8
167	— 2·03	0·368	K graphisch	— 4·0
286	— 2·00	0·375		
500	— 1·99	0·383		

der Versuchsfehler parallel verlaufen, können wir die Potentiale bei einer und derselben Zeit (hier etwa 15 Minuten) vergleichen. Die so erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 und Fig. 2 zusammengestellt.

Die Resultate stimmen in grossen Zügen mit den früheren Messungen von BECK[1]). Dieser hat jedoch die Momentanwerte benutzt. Für Lösungen, die sehr sauer sind, dürfte das freilich keine grössere Rolle spielen, weil hier die zeitliche Änderung klein ist. Das Magne-

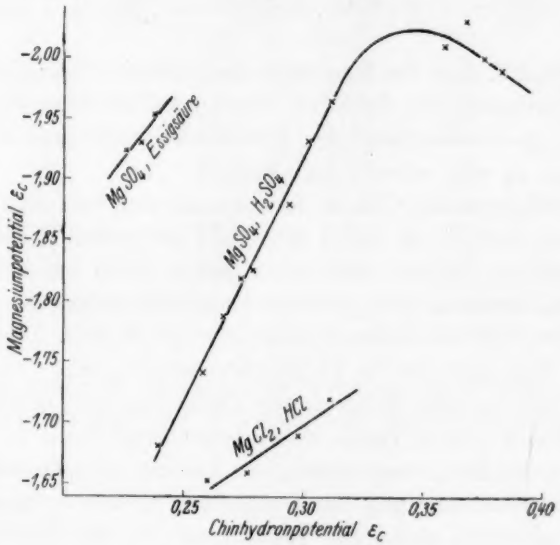

Fig. 2.

siumpotential steigt also geradlinig in negativer Richtung mit dem Wasserstoffpotential, erreicht ein Maximum bei etwa $E_c = -2{\cdot}03$ Volt und fällt dann wieder.

Die Bestimmungen von BECK zeigen einen sehr auffallenden Gang, was man am besten sieht, wenn man seine Bestimmungen in einem Diagramm aufzeichnet. Die Kurven für verschiedene $MgSO_4$-Konzentrationen liegen dann in folgender Ordnung: 1, 0·01, 0·1 und 1·623 Mol.

B. Magnesium in Chloridlösungen.

Diese Bestimmungen sind schlechter reproduzierbar als die früheren. Die Lösungen enthalten 0·2 norm. $MgCl_2$ und wechselnde Mengen HCl. Einige Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

[1]) BECK, loc. cit., S. 392, Tabelle 9 bis 12.

Tabelle 2. *Mg* in 0·2 norm. Magnesiumchlorid mit Salzsäure. *HCl*-Konzentration in Milliäquivalent/Liter.

Konzentration des *HCl*	π_{Mg}	$\pi_{Chinhydron}$	p_H	K
0	— 1·65	0·075	5·94	
0·98	— 1·652	0·260	2·74	— 1·5
1·96	— 1·659	0·277	2·44	(graphisch)
4·55	— 1·690	0·298	2·08	
8·33	— 1·72	0·311	1·85	

Sie zeigen 1. dass das Magnesiumpotential in Chloridlösung edler als in Sulfatlösung bei derselben Wasserstoffionenkonzentration ist, 2. dass die p_H-Abhängigkeit des Potentials kleiner in Chlorid- als in Sulfatlösung zu sein scheint (vgl. Fig. 2).

Die Zeitkurven für Chlorid haben auch eine von dem des Sulfats abweichende Gestalt: sie fallen innerhalb der ersten 2 bis 3 Minuten (gegen positivere Werte) sehr stark, gehen durch ein Minimum und steigen dann langsam einem gewissen Grenzwert entgegen. Die Kurven verlaufen ungefähr wie in dem System $MgCl_2 + H_4NCl$. Die tabellierten Potentiale sind nach 10 bis 15 Minuten genommen.

Diese Kurven und übrigens alle Zeitkurven mit einem Minimum oder Maximum zeigen (wenn diese Gestaltung nicht in einer Veränderung in der Zusammensetzung der Lösung vorgetäuscht ist), dass bei der Potentialeinstellung des Magnesiums zwei in entgegengesetzter Richtung wirkende simultane Reaktionen an der Metalloberfläche wirksam sind. Der beobachtete Verlauf stellt eine Summationskurve dar.

C. Magnesium in Acetatpuffer.

Die Lösungen sind immer an Magnesiumsulfat und Natriumacetat 0·1 norm. und enthalten Essigsäure von den in Tabelle 3 angeführten Konzentrationen. Wegen der grossen Mengen von Acetationen ruft der Zusatz von Essigsäure nur eine Änderung von p_H hervor. Die Konzentration der Magnesium- und Acetationen kann für unsere Zwecke als genügend konstant betrachtet werden.

Die aufgenommenen Zeitkurven stimmen ziemlich gut mit Fig. 1 überein. Sie zeigen also bei kleinen Wasserstoffionenkonzentrationen eine anfangs stark abfallende Richtung; bei grösserem Essigsäurezusatz wird die zeitliche Änderung immer weniger ausgeprägt.

p_H ist natürlich auch in den Pufferlösungen nicht ganz konstant, da sich etwas Magnesium auflöst. Der durch die Änderung bedingte

Fehler scheint aber innerhalb der Reproduzierbarkeitsgrenzen des Mg-Potentials zu liegen.

Tabelle 3. Mg in Acetatpufferlösungen: 0·1 norm. $MgSO_4$, 0·1 norm. Natriumacetat.

Konzentration der Essigsäure	π_{Mg} Zeit etwa 30 Min.	$\pi_{Chinhydron}$	p_H	K
0	— 1·628	0·011	7·04	
0·002	— 1·659	0·057	6·24	(— 1·78)
0·005	— 1·694	0·078	5·89	— 3·33
0·010	— 1·751	0·095	5·59	— 3·40
0·020	— 1·810	0·113	5·28	— 6·25
0·030	— 1·875	0·123	5·10	— 4·05
0·040	— 1·905	0·130	4·98	— 4·47
0·050	— 1·930	0·136	4·88	— 3·30
0·100	— 1·992	0·155	4·56	
0·200	— 2·008	0·172	4·26	
0·300	— 1·992	0·180	4·11	
0·500	— 1·934	0·196	3·85	

K im Mittel — 4·1
K graphisch — 4·2

In Fig. 3 (Kurve „Acetatpuffer") sind die in Tabelle 3 angeführten „Grenzpotentialwerte" als Funktion von den Chinhydronpotentialen

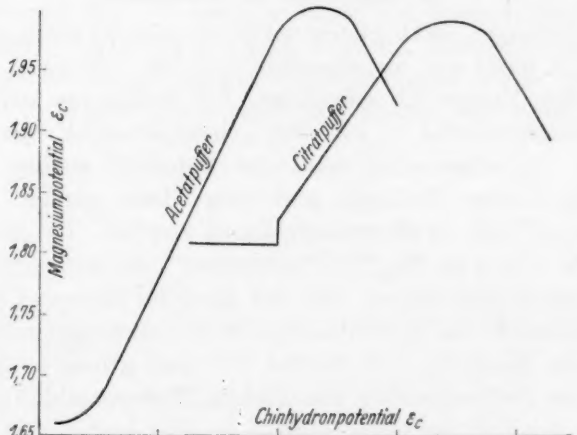

Fig. 3.

eingetragen. Wenn die Lösung noch sehr schwach sauer ist, ändert sich das Potential mit steigender Wasserstoffionenkonzentration nur

wenig, dann kommt ein Gebiet, wo diese Änderung stark und geradlinig ist. Bei etwa $E_c = -2$ Volt erreicht die Kurve ein Maximum und fällt dann ab.

D. Magnesium in Essigsäure.

Die Lösungen sind 0·1 norm. an $MgSO_4$ und enthalten Essigsäure (ohne Acetat). Einige Bestimmungen sind in Tabelle 4 angeführt und in Fig. 2 eingetragen. Die Kurve ist wie man sieht keine Fortsetzung der Acetatkurve. Das Magnesiumpotential ist für denselben p_H bei Gegenwart von Acetat viel negativer als ohne (wenn wir die aufsteigenden Kurvenäste vergleichen). Es geht aus dem Beispiel hervor, dass das Magnesiumpotential nicht nur von den H-Ionen sondern auch von den Acetationen negativiert wird.

Tabelle 4. *Mg* in 0·1 norm. Magnesiumsulfat mit Essigsäure.

Konzentration der Essigsäure	π_{Mg}	$\pi_{Chinhydron}$	p_H	K
0·02	— 1·922	0·226	3·31	etwa — 3·0 (graphisch)
0·03	— 1·930	0·232	3·22	
0·05	— 1·953	0·238	3·11	

E. Magnesium in Citratpuffer.

Die Lösungen sind 0·1 norm. an $MgSO_4$ und 0·1 norm. auf Natriumcitrat [d. h. 0·033 mol. auf dem Salz $C_3H_4OH \,.\, (COONa)_3 \,.\, 2\, H_2O$] mit wechselnden Mengen Citronensäure. Die Zeitkurven sind sehr flach. Das Anfangspotential ist von dem „Grenzpotential" sehr wenig verschieden. Im allgemeinen wird das Potential anfangs edler, geht durch ein flaches Minimum und steigt dann wieder. Das Grenzpotential ist nach 10 Minuten praktisch erreicht. Die Resultate sind in Tabelle 5 und in Fig. 3 („Citratpuffer") zusammengestellt.

Es geht daraus hervor, dass das Mg-π für kleinere Citronensäurekonzentrationen von p_H unabhängig ist[1]). Dann folgt ein geradliniges Gebiet, ein Maximum und zuletzt für noch grössere Citronensäuremengen ein (wahrscheinlich geradliniger) Potentialabfall. Das Potentialmaximum liegt bei etwa $-2{\cdot}00$ Volt. Die Acetat- und Citratkurve sind, wie das Fig. 3 zeigt, einander in Gestalt sehr ähnlich, fallen

[1]) Was vielleicht von einer Art mechanischer Passivität verursacht ist. Die Elektrode belegt sich mit einer kaum sichtbaren Deckschicht und die unbedeutende Gasentwicklung tritt nur stellenweise hervor.

Tabelle 5. *Mg* in Citratpufferlösungen: 0·1 norm. $MgSO_4$, 0·1 norm. Natriumcitrat.
Konzentration der Citronensäure in Normalität.

Konzentration der Citronensäure	π_{Mg}	$\pi_{Chinhydron}$	p_H	K
0·004	— 1·808	0·113	5·28	
0·010	— 1·806	0·134	4·92	0
0·020	— 1·826	0·150	4·63	0
0·030	— 1·861	0·161	4·45	— 3·36
0·040	— 1·877	0·168	4·27	— 2·16
0·050	— 1·900	0·175	4·21	— 3·50
0·075	— 1·930	0·187	3·99	— 2·43
0·100	— 1·958	0·197	3·82	— 2·80
0·200	— 1·990	0·224	3·36	
0·300	— 1·980	0·238	3·11	
0·500	— 1·918	0·257	2·79	
			K im Mittel	— 2·85
			K graphisch	— 2·8

aber nicht zusammen, wie sie es tun sollten, wenn das *Mg*-Potential nur von p_H abhängig wäre. Die Kurven liegen im Gegenteil weit voneinander; das Anion hat auch hier einen grossen Einfluss auf das Potential.

F. Magnesium in Tartratpuffer.

Die Lösungen sind 0·1 norm. in bezug auf Magnesiumsulfat und Natriumtartrat (= 0·05 mol.). Eine 1 norm. Natriumtartratlösung wurde in folgender Weise bereitet. Eine gewogene Menge Weinsäure (75 g) wurde in Wasser gelöst und nach Zusatz von wenig Phenol-

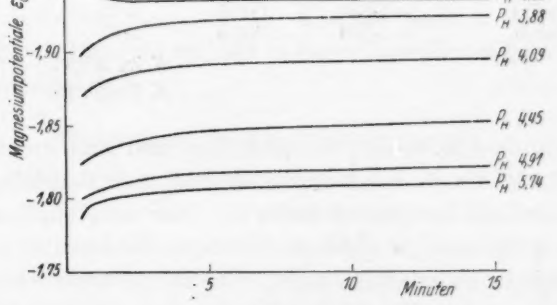

Fig. 4.

phthalein mit carbonatfreiem Natriumhydroxyd zu ganz schwacher Rosafarbe neutralisiert. Die Farbe wurde dann mit 3 Tropfen 1 norm. Weinsäurelösung entfernt und die Lösung auf 1 Liter verdünnt.

Die Potentialzeitkurven (Fig. 4) zeigen, dass das Anfangspotential hier für kleine Weinsäurekonzentrationen edler als das Grenzpotential ist. Bei grösserem Säurezusatz kehren sich die Verhältnisse um, die Potentiale werden mit der Zeit edler. Bei einem Weinsäuregehalt von 0·04 haben wir den Übergangsfall, das Potential bleibt (abgesehen von einem anfänglichen, undeutlichen Maximum) während der Zeit ganz konstant. Wir haben also hier eine besonders gute Illustration zu dem, was früher über die Bedeutung des Anfangspotentials gesagt wurde.

Die Tabelle 6 und Fig. 5 gibt die Abhängigkeit der *Mg*-Potentiale mit den der Chinhydron wieder.

Tabelle 6. *Mg* in Tartratpufferlösungen: 0·1 norm. $MgSO_4$, 0·1 norm. Natriumtartrat.

Konzentration der Weinsäure	π_{Mg}	$\pi_{\text{Chinhydron}}$	p_H	K
0·001	— 1·817	0·086	5·74	—
0·004	— 1·831	0·134	4·91	—
0·006	— 1·843	0·147	4·69	— 0·98
0·008	— 1·851	0·155	4·55	— 0·96
0·010	— 1·861	0·161	4·45	— 1·15
0·013	— 1·862	0·169	4·31	— 0·90
0·016	— 1·868	0·176	4·18	— 0·88
0·018	— 1·870	0·179	4·14	— 0·89
0·020	— 1·874	0·182	4·09	— 0·90
0·020	— 1·904	0·182	4·09	—
0·030	— 1·918	0·194	3·88	— 1·16
0·050	— 1·934	0·209	3·62	— 1·10
0·100	— 1·950	0·230	3·25	— 0·96
0.200	— 1·895	0·248	2·94	—
0·300	— 1·834	0·260	2·73	—
0·500	— 1·790	0·276	2·45	—
			K im Mittel	— 1·0
			K Graphisch	— 0·9

Das aufsteigende Gebiet besteht hier also aus zwei Geraden, *A* und *B*. Es ist als ob das Magnesium in *A* und *B* sich in zwei verschiedenen aktiven Zuständen befände. Eine ähnliche sprunghafte Änderung wurde auch in anderen Lösungen beobachtet. Äußerlich kann man keinen Unterschied sehen. Die Magnesiumelektroden sind in allen Lösungen blank und entwickeln schwach Wasserstoff. Die

Kurve *B* ist am schwierigsten zu reproduzieren, die Absolutwerte können von einem Mal zu einem anderen ziemlich stark schwanken, liegen aber niemals auf der geradlinigen Fortsetzung von *A*.

Wenn die Weinsäurekonzentration über 0·1 norm. ist, fängt die Kurve an geradlinig sehr stark gegen edlere Werte zu fallen (Kurvenast *C*). Das Maximalpotential liegt bei etwa −1·95 Volt.

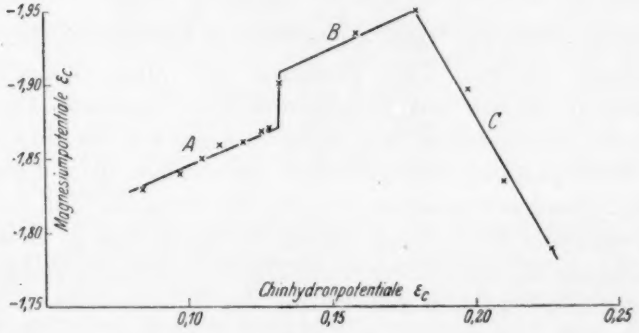

Fig. 5.

Die Tartratpufferlösungen weichen von den anderen untersuchten Lösungen in einer anderen Beziehung ab, indem die p_H-Abhängigkeit des Magnesiumpotentials im aufsteigenden Gebiet hier viel kleiner ist, nämlich $K = \frac{d\pi_{Mg}}{d\pi_{Ch}} = -1{\cdot}0$.

Die p_H-Abhängigkeit des fallenden Kurvenastes ist aber für die bisher untersuchten genügend sicher bestimmten drei Lösungen von ihrer Zusammensetzung unabhängig, nämlich für:

Citrat $K = 3{\cdot}4$. Tartrat $K = 3{\cdot}5$. Acetat $K = 3{\cdot}6$.

Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass bei den höheren Wasserstoffionenkonzentrationen, wo die Kurven nach edleren Werten gehen, die Komplexionen an den potentialbestimmenden Reaktionen nicht mehr teilnehmen.

Bemerkung zu den Pufferversuchen.

Da die Magnesiumsulfatlösung praktisch neutral ist, würde ein Zusatz von $MgSO_4$ zu der Puffermischung wie $NaAc + HAc$ keine Veränderung von p_H hervorrufen, wenn die entsprechenden organischen Magnesiumsalze normal dissoziiert wären. Das ist aber nicht der Fall. Die Lösungen werden, wie besondere Versuche gezeigt haben, dabei

sauerer. Durch Chinhydronmessungen wurden folgende Resultate erhalten (sämtliche Konzentrationen etwa 0·1 norm.):

Natriumacetat, Essigsäure		$p_H = 4{\cdot}62$	$\Delta = 0{\cdot}07$
„ „	$MgSO_4$	$p_H = 4{\cdot}55$	
Natriumtartrat, Weinsäure		$p_H = 3{\cdot}47$	$\Delta = 0{\cdot}22$
„ „	$MgSO_4$	$p_H = 3{\cdot}25$	
Natriumcitrat, Citronensäure		$p_H = 4{\cdot}34$	$\Delta = 0{\cdot}52$
„ „	$MgSO_4$	$p_H = 3{\cdot}82$	

Diese p_H-Änderung kann qualitativ mit Farbenindicatoren leicht nachgewiesen werden. Zwei Lösungen von Magnesiumsulfat und Natriumcitrat werden mit Bromkresolpurpur versetzt. Dann wird tropfenweise Citronensäure dem letzteren zugesetzt, bis die Farbe mit der der $MgSO_4$-Lösung übereinstimmt. Mischt man dann diese gleichgefärbten Lösungen zusammen, so geht die Purpurfarbe in Gelb über.

Die erwähnte Erscheinung ist auf die unvollständige Dissoziation der organischen *Mg*-Salze (Komplexität) zurückzuführen, wodurch beim Zusatz von $MgSO_4$ die Konzentration der Säureanionen vermindert wird. Diese Komplexität der $Mg^{\cdot\cdot}$-Salze steigt demnach in der Reihenfolge: Acetat, Tartrat, Citrat. Sie ist aber, wie man aus den Messungen approximativ berechnen kann, nicht genügend gross um das elektrochemische Verhalten von Magnesium der Pufferlösungen gegenüber zu erklären.

Einwirkung von Neutralsalzen.

Ketten[1]):

76.	0·2 norm.	$MgSO_4$,	0·002 norm.	H_2SO_4						$E_c = -1{\cdot}68$
84.	0·2 „	$MgSO_4$,	0·002 „	H_2SO_4,	0·5 norm.	Na_2SO_4				$E_c = -1{\cdot}68$
86.	0·2 „	$MgSO_4$,	0·002 „	H_2SO_4,	0·5 „	KCl				$E_c = -1{\cdot}65$
87.	0·2 „	$MgSO_4$,	0·002 „	H_2SO_4,	0·5 „	KJ				$E_c = -1{\cdot}60$
105.	0·2 „	$MgSO_4$,	0·002 „	H_2SO_4,	0·5 „	$KSCN$				$E_c = -1{\cdot}61$
108.	0·1 norm.	$NaAc$,	0·1 norm.	HAc						$E_c = -1{\cdot}82$
106.	0·1 „	$NaAc$,	0·1 „	HAc,	0·1 norm.	$MgSO_4$				$E_c = -1{\cdot}992$
138.	0·1 „	$NaAc$,	0·1 „	HAc,	0·1 „	Na_2SO_4				$E_c = -1{\cdot}992$
139.	0·1 „	$NaAc$,	0·1 „	HAc,	0·1 „	KCl				$E_c = -1{\cdot}888$
140.	0·1 „	$NaAc$,	0·1 „	HAc,	0·1 „	KCl,	0·1 norm.	Na_2SO_4		$E_c = -2{\cdot}00$
109.	0·1 norm.	$NaAc$,	0·02 norm.	HAc						$E_c = -1{\cdot}78$
68.	0·1 „	$NaAc$,	0·02 „	HAc,	0·1 norm.	$MgSO_4$				$E_c = -1{\cdot}83$

[1]) Alle Bestimmungen, die nur als „Ketten" angeführt sind, sind immer, wie oben, aus Zeit-Potentialkurven erhalten. Ich führe aber der Kürze halber nur den wahrscheinlichsten Endwert an (gewöhnlich nach etwa 15 Minuten erreicht). Eine grosse Zahl von Messungen, wo der Endwert zweifelhaft erscheint, sind nicht aufgenommen. Die Potentiale haben hier wie sonst nur eine relative Bedeutung, je nach den verwendeten *Mg*-Stäben.

Es ergibt sich, dass in einer schwach schwefelsauren Sulfatlösung ein Zusatz von Natriumsulfat ohne Wirkung und Kaliumchlorid von geringer Wirkung ist. Rhodanid und Jodid machen das Potential edler. In der Jodidlösung wird die sonst immer glänzende Magnesiumoberfläche nach einigen Minuten von zahlreichen schwarzen Flecken bedeckt. Es ist wahrscheinlich dasselbe „Suboxyd", das BABOROVSKY[1]) bei der anodischen Polarisation von *Mg*-Elektroden beobachtet hat.

In einem Acetatpuffer ist das Potential edler, wenn kein $MgSO_4$ anwesend ist. Dies kommt von der Abwesenheit der SO_4''-Ionen (nicht von der der $Mg^{\cdot\cdot}$-Ionen). Ein Zusatz von Natriumsulfat (Kette 138) ruft dieselbe Wirkung wie $MgSO_4$ (Kette 106) hervor. Chloridionen wirken hier negativierend (Kette 139), wenn auch nicht ganz so stark wie Sulfationen.

Man könnte aus diesen Messungen den Schluss ziehen, dass die Magnesiumionen keinen Einfluss auf das Potential haben[2]). Das braucht aber nicht richtig zu sein. Das Magnesium wird ja von den Flüssigkeiten angegriffen, so dass, auch wenn von Anfang an keine *Mg*-Ionen in den Lösungen vorhanden sind, eine gewisse Konzentration von diesen an der Metalloberfläche bald entsteht. Die *Mg*-Ionenkonzentration kann nicht durch Verdünnung, sondern nur durch zugesetzte Komplexbildner genauer [illegible] werden.

Einwirkung von Ammoniumsalzen.

Es ist schon lange bekannt, dass Magnesium[3]) wie manche andere Metalle[4]) von Ammoniumsalzen besonders stark angegriffen wird. Es war demnach zu erwarten, dass diese Salze negativierend auf das *Mg*-Potential wirken sollten. Die Versuche ergeben auch, dass sie in dieser Beziehung wie starke Säuren wirken.

Die Potentiale stellen sich in schwach sauren Sulfatlösungen ziemlich gut ein. Die Kurven fallen jedoch mitunter nach einigen Minuten ab, wahrscheinlich wegen der veränderten Zusammensetzung der Lösung. Das Potential ist sonst während einiger Zeit (10 bis 15 Minuten) ziemlich konstant.

---

[1]) BABOROVSKY, Z. Elektrochem. **11**, 465. 1905. [2]) Vgl. BABOROVSKY, loc. cit. [3]) MOURAOUR, C. r. **129**, 291. 1900. SANTI, Boll. Chim. Farm. **43**, 673. 1904. ZECHMEISTER und ROM, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 867. 1926. Die Löslichkeit von *Mg* in verschiedenen Lösungen ist von KAHLENBERG (J. Am. chem. Soc. **25**, 380. 1903) geprüft worden. Vgl. auch TOMMASI, Bl. Soc. chim. France (3) **21**, 885. 1899. LEMOINE, C. r. **29**, 291. 1899. [4]) K. A. HOFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 808, 2466. 1925.

Tabelle 7. Magnesium in 0·2 norm. $MgSO_4$, 0·002 norm. H_2SO_4. Zusatz: Ammoniumsulfat. Konzentration in Normalität.

Konzentration des $(H_4N)_2SO_4$	π_{Mg}
0	— 1·68
0·01	— 1·76
0·05	— 1·84
0·10	— 1·90
0·25	— 1·98
0·50	— 2·00

Das Mg-Potential wird also mit steigender Ammoniumsalzkonzentration immer negativer, und zwar wie es scheint proportional den Logarithmen der Konzentration. $E_c = -2$ Volt ist hier wie mit

Tabelle 8. Magnesium in 0·2 norm. $MgCl_2$. Zusatz: Ammoniumchlorid. Konzentration in Normalität. Potentiale nach 10 Minuten.

Konzentration des H_4NCl	π_{Mg}	Konzentration des H_4NCl	π_{Mg}
0	— 1·64	0·08	— 1·95
0·01	— 1·70	0·10	— 1·94
0·02	— 1·77	0·15	— 1·90
0·03	— 1·84	0·20	— 1·85
0·04	— 1·88	0·30	— 1·73
0·05	— 1·92	0·50	— 1·70
0·06	— 1·94		

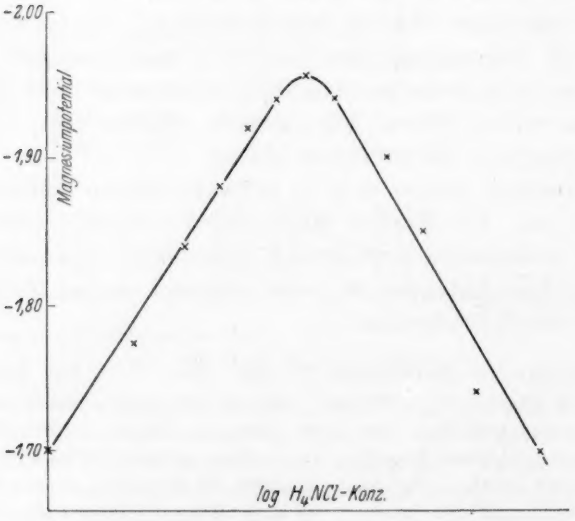

Fig. 6.

den Säuren das höchste erreichbare Potential. Von da an wird das Potential immer edler. Dieser Verlauf geht am besten aus dem System Magnesiumchlorid—Ammoniumchlorid hervor (Tabelle 8, Fig. 6).

Einwirkung von neutralen komplexbildenden Stoffen.

Da die Einwirkung von Ammoniumsalzen auf Magnesium wohl nur durch Bildung irgendwelcher Komplexe erklärt werden kann, so war es von besonderem Interesse, einen Zusatz von bekannten organischen Komplexbildnern zu versuchen. Man muss aber mit der Auswahl vorsichtig sein, damit keine sekundäre Reaktion (Reduktionswirkung des Magnesiums) eintreten kann.

Ketten:

98.	0·2 norm.	$MgSO_4$,	0·002 norm.	H_2SO_4				$E_c = -1{\cdot}68$
104.	0·2 „	$MgSO_4$,	0·002 „	H_2SO_4,	0·02 mol.	Hydrochinon		$E_c = -1{\cdot}80$
103.	0·2 „	$MgSO_4$,	0·002 „	H_2SO_4,	0·02 „	Resorcin		$E_c = -1{\cdot}82$
100.	0·2 „	$MgSO_4$,	0·002 „	H_2SO_4,	0·02 „	Brenzcatechin		$E_c = -2{\cdot}00$
99.	0·2 „	$MgSO_4$,	0·002 „	H_2SO_4,	0·25 „	Brenzcatechin		$E_c = -2{\cdot}02$
188.	0·2 „	$MgSO_4$,	0·002 „	H_2SO_4,	0·04 „	Succinimid		$E_c = -1{\cdot}87$
102.	0·1 n.	$MgSO_4$,	0·1 n.	HAc,	0·1 n.	$NaAc$		$E_c = -1{\cdot}992$
101.	0·1 n.	$MgSO_4$,	0·1 n.	HAc,	0·1 n.	$NaAc$,	0·01 mol. Brenzcatechin	$E_c = -2{\cdot}008$

Es geht aus den Messungen hervor, dass die negativierende Wirkung der drei Dioxybenzole in derselben Richtung geht wie ihre komplexbildende Fähigkeit im allgemeinen. Brenzcatechin[1]) und auch Succinimid[2]) sind als besonders gute Komplexbildner bekannt.

Man bemerke, wie stark besonders die Wirkung des Brenzcatechins ist. In einer Menge von 10% von dem anwesenden Magnesiumsalze negativiert es das Potential fast bis zum Maximum; durch diesen Brenzcatechinzusatz kann also die Konzentration der zweiwertigen Magnesiumionen wenig beeinflusst sein.

Es ist calorimetrisch oder durch Chinhydronmessungen kontrolliert worden, dass die erwähnten organischen Stoffe keine nennenswerten Änderungen von p_H hervorrufen.

Noch auffälliger ist der Einfluss von Kohlenoxyd. Da das Gas im Wasser sehr schwer löslich ist (eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung ist etwa 0·001 mol.) sind die Versuche mit den anderen nicht streng vergleichbar, da diese kleine CO-Konzentration in der

[1]) Vgl. besonders die Arbeiten von Weinland, Ber. Dtsch. chem. Ges. **45**, 1113. 1912. **47**, 737, 977, 2753. 1914. Z. anorg. Ch. **102**, 223. 1918. [2]) Tschugaeff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1973. 1907.

Nähe der Elektroden schnell verbraucht wird. Durchperlen von *CO* während der Messungen verbietet sich wegen des Bewegungseffektes, da alle anderen Versuche in der Ruhe ausgeführt sind. Man kann darum den Effekt des Kohlenoxyds nicht exakt angeben, nur konstatieren, dass es im Verhältnis seiner geringen Konzentration stark negativierend auf das Potential wirkt.

Als neutrales Vergleichsgas wurde in Blindversuchen Wasserstoff benutzt. Das Kohlenoxyd wurde aus Natriumformiat und Schwefelsäure dargestellt, durch Kalilauge und Natronkalk von eventuell Kohlendioxyd und durch Pyrogallolkalilauge von Sauerstoffspuren befreit. Ich führe als Beispiel einen Versuch an.

Die Lösung, 100 cm³ 0·2 norm. $MgSO_4$, 0·002 norm. H_2SO_4, ist mit Wasserstoff gesättigt.

Bei der Zeit Null wird die formierte Magnesiumelektrode eingetaucht:

Minuten	π_{Mg}	
0·5	— 1·792	
1	— 1·788	
2	— 1·770	Lösung in Ruhe
3	— 1·754	Atmosphäre: Wasserstoff
4	— 1·740	
5	— 1·732	
0·25	— 1·780	Durch Einleitung von Wasserstoff
0·5	— 1·788	gerührt
1	— 1·790	
0·25	— 1·778	Ruhe. Atmosphäre: Wasserstoff
1	— 1·772	
0·25	— 1·820	Kohlenoxyd 4 Minuten eingeleitet,
0·50	— 1·816	dann Ruhe
1	— 1·813	Atmosphäre: *CO*
2	— 1·809	
3	— 1·804	
—	— 1·832	Mit *CO* gerührt

Derartige Versuche lassen sich verhältnismässig gut reproduzieren.

Zu diesen komplexbildenden Stoffen muss auch Kohlendioxyd gerechnet werden. Ist die Magnesiumsalzlösung schon von Anfang an genügend sauer (z. B. von Schwefelsäure), so ruft die Einleitung von CO_2 keine Vermehrung der Wasserstoffionen hervor; die Wirkung muss wie die der neutralen Körper gedeutet werden. Da das CO_2

verhältnismässig löslich ist (die gesättigte Wasserlösung ist etwa 0·04 mol.), sind die Potentiale hier besser definiert als bei dem Kohlenoxyd.

Ketten:

187a. 0·2 n. $MgSO_4$, 0·002 n. H_2SO_4	$E_c = -1{\cdot}69$ (10 Min.)
187b. 0·2 n. $MgSO_4$, 0·002 n. H_2SO_4 mit CO_2 gesättigt	$E_c = -1{\cdot}93$ (2 bis 10 Min.)
135a. 0·2 n. $MgCl_2$, gesättigt mit O_2	$E_c = -1{\cdot}65$
135b. 0·2 n. $MgCl_2$, gesättigt mit $O_2 + CO_2$	$E_c = -1{\cdot}92$

Man vergleiche aus Tabelle 1 und 2 die sehr kräftige Wirkung von Kohlendioxyd gegenüber der von Schwefelsäure und Salzsäure.

Bedeutung der Atmosphäre.

Die Versuche sind, wie gesagt, wenn nicht besonders bemerkt ist, unter Luftzutritt gemacht worden. Das Arbeiten in indifferenten Gasen muss die Aufgabe einer besonderen Untersuchung werden. Vorläufige Versuche mit $Mg|MgSO_4$ in Wasserstoffatmosphäre (das Schmirgeln musste jedoch in Luft vorgenommen werden) gaben ungefähr dieselbe Potentialkurve wie in der Luft. Das ist auch zu erwarten, denn wenn das Magnesium sich in den Lösungen mit Hydroxyd bedecken sollte (was in sauren und in Pufferlösungen wahrscheinlich gar nicht der Fall ist), so würde diese Hydroxydschicht auch ohne Luft entstehen, da das Metall, wenn auch langsam, das Wasser zersetzt.

Theoretisches.

Bei einer Oxydelektrode, etwa wie Antimon[1]), oder einer Superoxydelektrode, z. B. $Pb|PbO_2$, ist wie die Theorie verlangt das Potential von der Acidität der Lösung abhängig, und zwar wird es mit steigender Wasserstoffionenkonzentration positiver.

Bei Magnesium wird umgekehrt das Potential mit steigender $[H]$ (bis das Maximum erreicht ist) unedler. Daraus folgt, dass wir hier (auch wenn die Lösung sauerstoffhaltig ist) nicht mit einer Oxydelektrode rechnen können.

Das thermodynamisch berechnete Mg-Potential ist sehr unedel[2]), E_h etwa $-2{\cdot}4$ Volt; die experimentell gefundenen Werte sind immer viel edler. Wir nehmen folgende Erklärung an.

---

[1]) Uhl und Kestranek, Monatsh. Ch. **44**, 29. 1923. Kolthoff und Hartong, Rec. Trav. chim. **44**, 113. 1925. Shukoff und Awsejewitsch, Z. Elektrochem. **35**, 349. 1929. [2]) Latimer, J. physical Chem. **31**, 1267. 1927. Devoto, Z. Elektrochem. **34**, 19. 1928.

Da das Magnesium mit allen hier untersuchten Lösungen unter (schwacher) Wasserstoffentwicklung reagiert, so können wir den absoluten Potentialwerten keine grössere Bedeutung zuschreiben, weil an der Metalloberfläche eine grosse Menge kleiner Lokalelemente vorhanden sind, die durch das Metall und die Lösung kurz geschlossen sind und demnach einen Potentialabfall zwischen Elektrode und Lösung hervorrufen müssen. Die Grösse dieses Abfalles kann nicht berechnet werden. Die Differenz zwischen berechneten und gemessenen Potentialen kann also zum Teil wenigstens durch die Lokalelemente hervorgerufen sein. Dadurch erklärt sich leicht, wie verschiedene Magnesiumpräparate mit kleinen kaum nachweisbaren Differenzen der Zusammensetzung sehr verschiedene Potentiale geben können und wie wichtig es ist die Metalloberfläche immer möglichst blank und sauber zu halten und immer in derselben Weise zu formieren.

Bei der Beurteilung der relativen Potentiale, die wie oben mit einem *Mg*-Präparat von möglichst konstanter Zusammensetzung gewonnen sind, glaube ich aber, dass wir die Wirkung der Lokalelemente weniger berücksichtigen dürfen.

Wird das *Mg*-Potential in Lösungen von sehr verschiedener elektrischer Leitfähigkeit gemessen, so wäre nach den bekannten Auseinandersetzungen von PALMAER eine verschieden starke Beeinflussung durch die Lokalelemente zu erwarten. Nun sind bei meinen Versuchen, wo alle Lösungen reich an Magnesiumsalz sind, die durch die Zusätze hervorgerufenen Leitfähigkeitsänderungen nicht sehr stark; das gilt besonders in den Pufferlösungen und bei den Versuchen mit neutralen Stoffen (Brenzcatechin, *CO* usw.). Andererseits dürfte der Widerstand in den Lokalelementen durch die Wasserstoffhaut so erheblich sein, dass eine kleinere Veränderung in der Leitfähigkeit der Lösung wenig in Betracht fällt. So wird z. B. das *Mg*-Potential in einer schwach sauren 0·2 norm. $MgSO_4$-Lösung innerhalb der Fehlergrenzen durch Zusatz von 0·25 mol. Natriumsulfat nicht beeinflusst.

Wird eine *Mg*-Lösung saurer gemacht, so ist zu erwarten, dass die Wasserstoffentwicklung an dem positiven Pol des Lokalelements erleichtert werden sollte (die Überspannung des Wasserstoffs wird mit steigender Wasserstoffionenkonzentration herabgesetzt) und das gemessene Elektrodenpotential demnach edler werden. Ein solcher Effekt tritt zwar ein, aber nur für stark saure Lösungen (vgl. oben die abfallenden Potentialkurven). Bei grösserem p_H ist der Effekt entgegengesetzt.

Wir dürfen eo ipso schliessen, dass die in verschiedenen Lösungen gemessenen Potentiale eine reelle Bedeutung haben, die qualitativ wenigstens die Prozesse bei der elektromotorischen Betätigung des reinen Magnesiums wiederspiegelt.

Um die Resultate erklären zu können, muss man wie früher annehmen, dass das Magnesium primär einwertig in Lösung geht (oder, was auf dasselbe herauskommt, wahrscheinlicher als zweiwertiges Mg_2-Ion). Das $Mg^{\cdot}$-Ion stellt aber ein Gebilde von sehr hohem Reduktionspotential dar, das mit Wasserstoffionen reagiert:

$$Mg^{\cdot} + H^{\cdot} = Mg^{\cdot\cdot} + H.$$

Spricht aber die Elektrode auf den Vorgang $H \rightarrow H^{\cdot} + \ominus$ nicht an — und das ist ja für Metallelektroden im allgemeinen der Fall; nur einige Edelmetalle wie *Pt* und *Pd* sind als reversible Wasserstoffelektroden brauchbar —, so wird das Magnesiumpotential $Mg/Mg^{\cdot}$, wenn $[Mg^{\cdot\cdot}]$ konstant gehalten wird, der Konzentration der Wasserstoffionen umgekehrt proportional sein. Wie die Versuche zeigen, werden die Verhältnisse durch die Wirkung der Anionen komplizierter, indem die p_H-Abhängigkeit des *Mg*-Potentials in verschiedenen Pufferlösungen verschieden zu sein scheint.

Schwieriger erklärbar scheint das Edelwerden des *Mg*-Potentials bei grösseren *H*-Ionenkonzentrationen zu sein, das immer eintritt, wenn das *Mg*-Potential einen Wert von E_c = etwa 2 Volt erreicht hat (abfallende Kurvenäste der Figuren). Man kann sich vielleicht denken, dass jetzt ein neuer Vorgang zu überwiegen beginnt, nämlich die direkte Entladung von Wasserstoffionen an dem Magnesium: $Mg + 2H^{\cdot} = Mg^{\cdot\cdot} + H_2$.

Die Existenz der $Mg^{\cdot}$-Ionen ist also meines Erachtens nach durch die p_H-Abhängigkeit des Magnesiumpotentials wahrscheinlich gemacht. Alle anderen auffälligen Tatsachen zeigen in derselben Richtung, nämlich der Einfluss von Komplexbildner und der Ammoniumsalze, der Bewegungseffekt und das anodische Verhalten des Magnesiums.

Halten wir p_H der Lösungen möglichst konstant und setzen einen Komplexbildner hinzu, so wird das Potential wie die Nernstsche Formel verlangt negativer. Nun haben wir oben gesehen, dass eine starke Negativierung eintreten kann auch wenn die zugesetzte Menge (bei *CO*, CO_2 und Brenzcatechin) so klein ist, dass die Konzentration der zweiwertigen *Mg*-Ionen keine nennenswerte Veränderung erleidet.

Die einzig übrig gebliebene Möglichkeit ist, da wir unbedingt an der NERNSTschen Theorie über die Konzentrationsabhängigkeit des Potentials festhalten, dass die zugesetzten Stoffe mit den $Mg^{\cdot}$-Ionen (oder wahrscheinlicher mit den $Mg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen) starke Komplexe gegeben haben.

Die Ammoniumsalze, die sehr stark negativierend wirken, müssen wir auch zu den Komplexbildnern rechnen. Wie WEITZ[1]) neulich gezeigt hat, gibt Ammoniak in Widerspruch mit den älteren Auffassungen[2]) Komplexe mit den zweiwertigen Magnesiumionen. Diese Komplexe sind jedoch offenbar so schwach, dass ihre Bildung keineswegs allein die grosse Negativierung des Potentials erklären kann. Wir müssen annehmen, dass sich starke Aminkomplexe mit einwertigem Magnesium bilden können nach den alternativen Reaktionen:

$$\text{I.}\quad 2\,Mg^{\cdot} + H_4NCl = Mg(NH_3)Cl + Mg^{\cdot\cdot} + H.$$

$$\text{II.}\quad Mg + H_4NCl = Mg(NH_3)Cl + H.$$

Im Fall II reagiert das Ammoniumsalz direkt mit dem Metall; die Einwirkung ist also der Wirkung der anderen Komplexbildner oder der Wasserstoffionen nicht ganz analog. Diese zweite Möglichkeit findet dadurch vielleicht eine Stütze, dass die in Ammoniumsalz geätzte Oberfläche etwas anders aussieht als wenn Säuren benutzt werden. Im ersten Falle wird sie sehr bald grobkristallinisch, in Säuren aber immer mattiert glänzend ohne mit dem Auge nachweisbares kristallinisches Gefüge.

Einfluss der Bewegung. KISTIAKOWSKY[3]) hat zuerst auf die Schüttelungsempfindlichkeit der Magnesiumelektroden hingewiesen. Er findet, dass die Potentiale bei Bewegung unedler werden. Das trifft, wie ich gefunden habe, auch gewöhnlich zu, nämlich in neutralen und schwach sauren Lösungen. Sind die Lösungen genügend sauer, so können die Potentiale umgekehrt edler werden. Ein genaueres Studium des Bewegungseffekts (ich spreche hier nur von den Pufferlösungen, wo die Verhältnisse besser definiert sind) hat ergeben, dass längs des aufsteigenden Kurvenastes, also in dem Gebiet, wo das

---

[1]) WEITZ, Z. angew. Ch. **37**, 391. 1924. Vgl. WEITZ und MÜLLER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 363. 1925. [2]) LOVÉN, Z. anorg. Ch. **11**, 404. 1896. HERZ und MUHS, Z. anorg. Ch. **38**, 138. 1904. [3]) KISTIAKOWSKY, Z. Elektrochem. **14**, 111. 1908. **31**, 625. 1925. Z. physikal. Ch. **70**, 206. 1910. Über den Bewegungseffekt von Elektrodenpotentialen vgl. PROCOPIU (J. Chim. physique **19**, 121. 1921. Chem. Ztrblt. **1922**, I, 601). MÜLLER und KONOPICKY (Monatsh. Ch. **53/54**, 704. 1929). CHARMANDARJAN und PERWUSCHIN (Z. Elektrochem. **36**, 248. 1930).

Mg-Potential mit steigender Wasserstoffionenkonzentration negativer wird, die Potentiale bei Bewegung unedler werden; längs des fallenden Astes werden aber die Potentiale bei der Schüttelung positiver.

Diese Umkehrung des Effekts im Maximumpunkte deutet ebenfalls, wie oben angedeutet wurde, darauf hin, dass die elektromotorisch wirksamen Prozesse vor und nach dem Maximum verschieden sein dürften. Dem Bewegungseffekt nach zu urteilen sollte eine Magnesiumelektrode nur im Maximumpunkt in Gleichgewicht mit der Lösung sein, indem das Potential nicht geändert wird, wenn einer Bewegung zufolge äussere Lösung in die Diffusionsschicht hineinströmt.

In der schwach sauren Lösung, also längs des aufsteigenden Kurvenastes, herrscht das Gleichgewicht $Mg \rightleftarrows Mg^{\cdot}$. Bei Bewegung wird das Gleichgewicht gestört, indem die $Mg^{\cdot}$-Ionen aus der Oberflächenschicht teilweise entfernt werden. Wird die Elektrode in Ruhe gelassen, so dauert es ein paar Minuten, ehe der frühere Zustand wieder hergestellt ist. Ist aber soviel Säure zugesetzt, dass das Potentialmaximum überschritten ist, befindet sich das Magnesium im Gebiet der direkten Wasserstoffionenentladung. Bei Bewegung werden dann immer neue Wasserstoffionen der Oberfläche zugeführt; die vermehrte Wasserstoffionenkonzentration erleichtert die H-Abscheidung und das Potential muss edler werden. Die Bewegung wirkt also immer in derselben Richtung wie ein Zusatz von Wasserstoffionen.

Anodisches Verhalten des Magnesiums. Baborovsky[1]) hat schon vor längerer Zeit wahrscheinlich gemacht, dass das Magnesium bei anodischer Polarisation einwertig in Lösung geht, z. B. durch Bestimmung der Gewichtsverluste der Anode durch eine mit Kupfercoulometer gemessene bekannte Strommenge.

Bei der anodischen Auflösung des Metalls tritt eine andere, sehr merkwürdige Erscheinung ein: es entwickelt sich Wasserstoff[2]). Diese Wasserstoffentwicklung ist meines Erachtens sekundär, sie stammt aus einer Reaktion zwischen den primär gebildeten $Mg^{\cdot}$-Ionen und dem Wasser bzw. Wasserstoffionen:

$$\text{Primäre Reaktion: } Mg \rightarrow Mg^{\cdot}.$$

$$\text{Sekundäre Reaktion: } Mg^{\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow Mg^{\cdot\cdot} + H.$$

---

[1]) Baborovsky, Z. Elektrochem. **11**, 465. 1905. [2]) Beetz, Pogg. Ann. **127**, 45. 1866. Elsässer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**, 1818. 1876. **11**, 587. 1878. Neue Versuche über Magnesium als Anode: Jirsa und Loris, Z. physikal. Ch. **113**, 235. 1924.

Zusammenfassung.

Das Magnesiumpotential ist eine Funktion der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung. Das Potential wird mit steigender $[H^{\cdot}]$ negativer, geht durch ein Maximum, um dann edler zu werden. Das Potential ist ausserdem von der Natur des Anions abhängig. Es wird z. B. bei konstantem p_H in der Reihe Acetat, Tartrat, Citrat negativer. Zusätze von neutralen Stoffen, die als gute Komplexbildner bekannt sind, z. B. Brenzcatechin, machen das Potential unedler. Ammoniumsalze, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd negativieren ebenfalls stark.

Da eine starke Potentialänderung manchmal durch so kleine Zusätze hervorgerufen wird, dass sie keinen wesentlichen Einfluss auf die Konzentration der zweiwertigen Magnesiumionen ausüben können, ist angenommen worden, dass der potentialbestimmende Prozess nicht durch die Reaktion $Mg \rightarrow Mg^{\cdot\cdot} + 2\ominus$ ausgedrückt werden kann. Es ist als eine Arbeitshypothese behauptet worden, dass das Potential vielmehr durch die Reaktion $Mg \rightarrow Mg^{\cdot} + \ominus$ oder $2\,Mg \rightarrow Mg_2^{\cdot\cdot} + 2\ominus$ bestimmt ist. Andere Tatsachen, wie der Bewegungseffekt und das anodische Verhalten des Magnesiums scheinen in dieselbe Richtung zu weisen.

Lund, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Zur Theorie der Metallauflösung. II.

(Zugleich Antwort an Herrn A. Thiel.)

Von

M. Straumanis.

(Eingegangen am 30. 12. 30.)

Es wird gezeigt, dass der Differenzeffekt nicht als reines Widerstandsphänomen betrachtet werden kann. Die vom Verfasser entwickelte Theorie des Effekts[1]) wird deshalb aufrechterhalten. Die Veredelung des Potentials bei der Auflösung von Metallen wird teilweise auf die vektoriellen Eigenschaften des Metallgitters zurückgeführt.

Gegen die von mir gegebene Deutung des Differenzeffekts hat A. Thiel neuerdings in einer Mitteilung[2]) Einspruch erhoben. Dieser Einspruch ist hauptsächlich gegen die Annahme der Abhängigkeit des Potentials des sich lösenden Metalls von der Stromdichte als Grundlage der Deutung gerichtet, und zwar aus dem Grunde, weil die genannte Abhängigkeit mit den gegenwärtigen theoretischen Vorstellungen unvereinbar sei. Zugleich verweist A. Thiel auf seine eigene neueste Deutung des Differenzeffekts als eines Widerstandsphänomens[3]), das auf ganz anderen Grundlagen beruhe und nicht weniger einfach sei. Es soll hier gezeigt werden, dass der von A. Thiel eingeschlagene Weg sich nur in quantitativer Hinsicht von meinem unterscheidet und dabei nicht gangbar ist.

Stellt man sich auf den Standpunkt der Theorie der Lokalströme, so ist die Grösse des Effekts Δv (auf einer sich lösenden Zinkplatte zu wenig abgeschiedene Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter, gemessen in bestimmten Zeitabständen t) durch den Ausdruck

$$\Delta v = 0{\cdot}00696 \cdot t \cdot F \cdot n \left(\frac{\varepsilon_1' - \eta_1}{r_1} - \frac{\varepsilon_2' - \eta_2}{r_2} \right) \qquad (1)$$

gegeben[4]), wobei das Potential (ε_1'), die Überspannung der Lokalkathoden (η_1) und der Widerstand eines jeden Elements (r_1) als Funktionen des Belastungsstromes J auftreten können (ε_2', η_2, r_2). Die Formel (1) kann vereinfacht werden, da es sehr wahrscheinlich ist, dass bei Strombelastung der sich lösenden Metallplatte mittels einer *Pt*-Elektrode sich nicht alle Variablen (ε_1', η_1, r_1) in gleichem Masse

[1]) M. Straumanis, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 349. 1930. [2]) A. Thiel, Z. physikal. Ch. (A) **151**, 103. 1930. [3]) A. Thiel und W. Ernst, Korrosion u. Metallschutz **6**, 97. 1930. [4]) M. Straumanis, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 352. 1930.

ändern werden. Es kann angenommen und auch bewiesen werden, dass die Änderung von η_1 und r_1 unter dem Einfluss schwacher Belastungsströme klein gegenüber der Änderung von ε'_1 ist. Man erhält dann

$$\eta_1 = \eta_2 = \text{const}, \qquad r_1 = r_2 = \text{const}, \qquad \varepsilon'_2 = \varepsilon'_1 - k \cdot J \text{ [1]}.$$

und die Formel (1) nimmt ein einfaches Aussehen an:

$$\Delta v = K \cdot J. \tag{2}$$

Der Ausdruck sagt also, dass der Differenzeffekt linear mit dem Belastungsstrome J wächst, kleine Stromdichten (bis zu etwa 60 Milliamp.) vorausgesetzt, was mit den Versuchen von THIEL und Mitarbeitern im Einklang steht. Dass die Formel auch quantitativ mit den Versuchen übereinstimmt, ist von mir graphisch gezeigt worden [2]). Dieses allein müsste schon genügen, um eine jede andere Deutung als wenig wahrscheinlich zu machen.

THIEL und ERNST [3]) sprechen dagegen vom Differenzeffekt als einem reinen Widerstandsphänomen. Damit ist natürlich gemeint, dass die Änderung von ε'_1 und η_1 beim Einschliessen des Stromes J klein gegenüber der Änderung des inneren Widerstandes r_1 ist. Aus der von den Autoren gegebenen Tabelle 4 [4]) folgt, dass der Widerstand r_1 annähernd linear mit dem Strome J wächst. Es müssen deshalb die Voraussetzungen

$$\varepsilon'_1 = \varepsilon'_2 = \text{const}, \qquad \eta_1 = \eta_2 = \text{const}, \qquad r_2 = r_1 + k' J$$

zutreffen und man erhält aus Formel (1) den Ausdruck:

$$\Delta v = \frac{K'}{\frac{r'}{J} + k'}. \tag{3}$$

Δv nähert sich somit mit steigendem Belastungsstrome J einem Grenzwert, dessen Grösse

$$\lim \Delta v = \lim_{J=\infty} \left[\frac{K'}{\frac{r'}{J} + k'} \right] = \frac{K'}{k'} = 0{\cdot}00696 \cdot t \cdot F \cdot n \left(\frac{\varepsilon'_1 - \eta_1}{r_1} \right)$$

durch die anfängliche Selbstauflösung der Metallplatte gegeben ist. Der Differenzeffekt muss sich deshalb in Abhängigkeit von der Stromdichte längs einer Kurve ändern, was aber gegen die experimentellen

[1]) M. STRAUMANIS, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 174. 1930. **148**, 353. 1930. [2]) Z. physikal. Ch. (A) **148**, 357. 1930. [3]) A. THIEL und W. ERNST, Korrosion u. Metallschutz **6**, 103. 1930. [4]) Korrosion u. Metallschutz **6**, 102. 1930.

Feststellungen spricht. Es ist deshalb unmöglich, den linearen Verlauf des Effekts allein als Folge des vergrösserten inneren Widerstandes der Lokalelemente zu deuten, und folglich ist der von A. THIEL eingeschlagene Weg als verfehlt anzusehen. Aber auch im Falle, dass man mit Modellen der Lokalelemente (die Arbeiten von A. THIEL und Mitarbeitern) oder mit höheren Stromdichten belasteten, sich lösenden Metallplatten zwecks Feststellung des Differenzeffekts, arbeitet, werden sich alle drei Grössen (ε'_1, η und r) als Funktionen der Stromdichte merklich ändern, was deutlich aus der schon erwähnten Tabelle 4 zu sehen ist, und es kann deshalb vom Differenzeffekt als einem reinen Widerstandsphänomen keine Rede sein. Allgemein anwendbar ist in solchen Fällen die Formel (1), die Abhängigkeit des Effekts von der Stromdichte braucht aber dann keine lineare zu sein.

Weiter lässt THIEL in seiner Mitteilung einen Zweifel an der Bestimmtheit der gemessenen Potentiale von unter Selbstauflösung und Strombelastung stehenden Elektroden (*Zn*) durchblicken. Wenn man die Realität dieser Messungen, deren Zahl sich unterdessen vergrössert hat[1]), bezweifelt, so müsste man auch die der Überspannungsmessungen bezweifeln, denn es besteht weitgehender Parallelismus zwischen beiden Erscheinungen: Dieselben Ursachen, die das Zustandekommen der Überspannung bei kathodischer Abscheidung von Metallen[2]) bedingen, werden auch, umgekehrt, die Veredelung des Potentials des sich anodisch lösenden Metalls hervorrufen. Wenn also beim kathodischen Aufbau des Kristallgitters von Metallen das Abscheidungspotential um eine bestimmte Grösse, Überspannung genannt, unedler ist, so ist ebenso beim anodischen Abbau des Gitters das Auflösungspotential um eine bestimmte Grösse edler als dem Gleichgewichtspotential entspricht. Kommt es auf einen Namen an, so könnte man den Unterschied zwischen dem reversiblen und dem edleren Auflösungspotential eines Metalls im gegebenen Elektrolyten als anodische „Unterspannung bezeichnen[3]).

[1]) Über die Veredelung des Zinkpotentials mit steigender Stromdichte in verschiedenen Elektrolyten verschiedener Konzentration berichten z. B. A. SCHMID und W. WINKELMANN (Helv. chim. Acta **13**, 304. 1930) in Übereinstimmung mit unseren früheren Arbeiten (M. CENTNERSZWER und M. STRAUMANIS, Z. physikal. Ch. **128**, 369. 1927. M. STRAUMANIS, Acta Univ. Latviensis **20**, 325. 1929. Z. physikal. Ch. (A) **147**, 167. 1930). [2]) Über die metallische Überspannung haben sich zuletzt F. FOERSTER und H. DECKERT (Z. Elektrochem. **36**, 915. 1930) geäussert. [3]) Die kathodische Überspannung und die anodische Unterspannung wirken in einer arbeitenden galvanischen oder elektrolytischen Zelle in dem Sinne, dass sie

Wenn aber die Frage gestellt wird, wie denn eigentlich die Veredelung des Potentials als Funktion der Stromdichte zustande kommt, so geben darauf in erster Linie die Arbeiten von W. Kossel[1]), M. Volmer[2]) und H. Brandes[3]) eine Antwort. M. Volmer und H. Brandes erklären das Zustandekommen der Überspannungen durch Hemmungserscheinungen, die bei der kathodischen Abscheidung bzw. anodischen Auflösung auftreten. Die Hemmungen bestehen darin, dass bei der kathodischen Abscheidung von Metallen die neu angekommenen Metallionen nicht früher entladen werden können, bis sie an eine wachstumsfähige Stelle (unfertige Netzebenen) des Metallgitters gelangt sind. Sie häufen sich deshalb in der Grenzschicht an, wodurch der Potentialunterschied zwischen den beiden Belegungen der Doppelschicht, d. h. des Potentialsprungs Elektrode—Lösung, gegenüber dem reversiblen Wert erhöht wird: es entsteht eine Überspannung. Dieselben Verhältnisse in umgekehrter Folge werden nun auch bei der Auflösung von Metallen zutreffen. Es konnte nämlich gezeigt werden, dass beim Abbau von reinen Metallkristallen durch Ätzmittel[4]) nur in vereinzelten Fällen die künstlich hergestellten Flächen sich selbst parallel verschieben, in den meisten Fällen bilden sich aber auf ihnen neue kristallographische Flächen, treppenartig angeordnet, aus, denen parallel der weitere Abbau des Kristalls durch das Ätzmittel erfolgt. Aber auch diese neuen, glatten Ätzflächen gehen nicht ohne weiteres in Lösung: der Abbau des Gitters setzt zuerst an den Stellen der Fläche ein, wo die Austrittsarbeit kleiner ist, wo sich Unstetigkeiten (Einschlüsse, Fremdmetalle) befinden. Von diesen Lockerstellen aus erfolgt dann der seitliche Abbau der Netzebenen. Diese Erscheinungen

---

die Stromstärke und deshalb auch die Abscheidungs- bzw. Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle vermindern (Polarisation). Diese Anschauungen sind durchaus mit unseren physikalisch-chemischen Vorstellungen vereinbar, und ich verstehe nicht, warum sich Thiel der Einführung der Potentialveredelung, als einer Funktion der Stromdichte, zur Erklärung des Differenzeffekts widersetzt. Ist doch auch die Überspannung ein noch nicht vollständig geklärtes Phänomen und trotzdem hat sich keiner schon seit langen Jahren gescheut, diese Grösse in die Rechnungen einzuführen. Es muss deshalb betont werden, dass die frühere Arbeit von M. Centnerszwer und mir (Z. physikal. Ch. **128**, 369. 1927) schon die Erklärung des Differenzeffekts enthielt.

[1]) W. Kossel, Nachr. Götting. Ges. **1927**, 135. Naturw. **18**, 901. 1930. [2]) M. Volmer, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 597. 1928. [3]) H. Brandes, Z. physikal. Ch. (A) **142**, 97. 1929. [4]) M. Straumanis, Z. Krist. **75**, 430. 1930. Z. physikal. Ch. (A) **147**, 182. 1930.

lassen sich auch auf die anodische Auflösung von Metallen übertragen: beim Einschliessen des Stromes werden sich zunächst die echten Ätzflächen auf dem Metallschliff ausbilden, dann aber werden diese, von den gestörten Stellen ausgehend, Schicht für Schicht abgetragen werden. Da nun die Ausbildung der neuen Flächen und das Inlösunggehen dieser Flächen an nur einzelnen Stellen Zeit erfordert, so ist es verständlich, dass Fälle auftreten können, wo die Zahl der abgeleiteten Elektronen eine grössere ist, als den bereits gelösten Metallatomen (als Ionen) entspricht. Es wird deshalb eine Verarmung an Elektronen in der Grenzschicht auftreten, die Ladung der Doppelschicht wird fallen, und man wird eine Veredelung des Potentials messen.

Sicherlich sind das nicht die einzigen Umstände, die die Polarisation der Elektroden sich entladender Elemente bewirken: auch die Art des Elektrolyten und dessen Konzentration wird hier eine Rolle spielen[1]).

Es liegen natürlich auch andere Möglichkeiten zur Erklärung der Polarisationserscheinungen vor, so z. B. die Änderung der Lösungstension als Funktion der Stromdichte; doch tritt diese Möglichkeit jetzt mehr in den Hintergrund, da Erdey-Grúz und Volmer[2]) neuerdings zeigen konnten, dass die Zunahme der Wasserstoffüberspannung mit der Zeit bei konstanter Stromdichte sich vollständig als eine Kondensatorwirkung darstellen lässt.

Zusammenfassung.

Es wurde bewiesen, dass sich der lineare Verlauf des Differenzeffekts in Abhängigkeit von der Stromdichte nur dann quantitativ deuten lässt, wenn die Tatsache der steigenden Veredelung des Potentials mit steigender Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls in die Formel für den Effekt eingeführt wird.

Fasst man dagegen den Effekt als ein reines Widerstandsphänomen auf, so gelangt man nicht zu geraden Linien (in Abhängigkeit von der Stromdichte), sondern zu Kurven, was gegen die Erfahrung spricht. Der von A. Thiel betretene Weg ist deshalb als verfehlt zu betrachten.

Es werden die möglichen Ursachen der Potentialveredelung sich lösender Metalle in Anlehnung an die Vorstellungen von M. Volmer und H. Brandes näher erörtert.

[1]) Vgl. F. Foerster und H. Deckert, Z. Elektrochem. **36**, 916. 1930.
[2]) T. Erdey-Grúz und M. Volmer, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 203. 1930.

Riga, Anorgan.-chem. Laborat. d. Lettländischen Universität.

Bemerkung zu vorstehender Abhandlung.

Von

A. Thiel.

(Eingegangen am 24. 1. 31.)

Die Redaktion hat mir Kenntnis von der Antwort des Herrn STRAUMANIS gegeben. Ich möchte die Diskussion an dieser Stelle nicht fortsetzen, bevor neue Tatsachen dazu Anlass geben, sondern nur erklären, dass die Darlegungen von STRAUMANIS mich keineswegs überzeugt haben, und dass er meine eigenen Darlegungen offenbar verschiedentlich missverstanden hat.

Über die Adsorption von Äthylen an Holzkohle, Kieselsäuregel und Aluminiumoxyd.

Von

A. Magnus und H. Windeck.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 12. 30.)

Die Adsorption von Äthylen an Holzkohle, Kieselsäuregel und Aluminiumoxyd wurde durch Aufnahme von je vier Isothermen zwischen 0° und 60° C gemessen. In der Form der Isothermen wurde ein charakteristischer Unterschied für Holzkohle einerseits und die oxydischen Adsorptionsmittel andererseits gefunden.

Eine Untersuchung der Adsorption von Chlor an Kieselsäuregel[1]) hatte das interessante Resultat ergeben, dass die Form der Isothermen ihrem Wesen nach anders war, als sie bei der Adsorption von Kohlendioxyd an Kohle gefunden wurde[2]). Um diese Frage näher zu untersuchen, schien es zweckmässig zu sein, ein Gas, das wie elementares Chlor aus zwei gleichen Teilen besteht und keine Dipolmoleküle besitzt, an verschiedenen Substanzen, nämlich Kohle, Kieselsäuregel und Aluminiumoxyd zu adsorbieren, denen gegenüber es jedoch chemisch indifferent ist. Es lag nahe, hierzu Äthylen zu wählen, das erfahrungsgemäss stark adsorbiert wird und mit den genannten Adsorbentien unter gewöhnlichen Bedingungen nicht zu reagieren vermag. Die Adsorption von Äthylen ist schon oft geprüft worden. Es seien die Arbeiten von W. Kälberer und C. Schuster[3]), R. Pease[4]), Gregg[5]), I. N. Pearce[6]), L. H. Reyerson[7]) und C. W. Griffin[8]) erwähnt. Bei der hier beabsichtigten Untersuchung mussten aber grössere Anforderungen als bisher an Zahl und Umfang der Isothermen, vor allem nach kleinen Gleichgewichtsdrucken hin, und an die Genauigkeit der Messungen gestellt werden.

---

[1]) A. Magnus u. A. Müller, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 243. 1930. [2]) A. Magnus und H. Kratz, Z. anorg. Ch. **18**R, 241. 1929. [3]) W. Kälberer und C. Schuster, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 270. 1929. [4]) R. Pease, J. Am. chem. Soc. **45**, 1196. 1923. [5]) Gregg, J. chem. Soc. London **1927**, 1494. [6]) I. N. Pearce, J. physical Chem. **32**, 1423. 1928. [7]) L. H. Reyerson, J. physical Chem. **31**, 88. 1927. [8]) C. W. Griffin, J. chem. Soc. London **49**, 2136. 1927.

Methode der Messungen.

Die Versuchsapparatur. Die Anordnung der Versuchsapparatur ist im Prinzip bereits von A. Magnus und L. Cahn[1]) ausführlich beschrieben worden. Sie besteht aus einem Ballon, einem Quecksilbermanometer, einem MacLeod-Manometer und dem Adsorptionsgefäss, welche mit weiten Glasröhren miteinander verbunden, durch Hähne gegeneinander abschliessbar waren und durch ein Pumpenaggregat evakuiert werden konnten. Das Versuchsgas wurde in einem Vorratsballon aufbewahrt und durch einen Hahn in die Apparatur eingelassen. Um zwei Messreihen nebeneinander ausführen zu können, wurde mit zwei zur Pumpe symmetrisch angeordneten Adsorptionsapparaten gearbeitet. Das Volumen jeder der Adsorptionsapparaturen war etwa 1 Liter. Die Kugeln der MacLeod-Manometer waren 60 bzw. 90 cm^3 gross und die Kapillaren so gewählt, dass an der obersten Marke ein Druck von 0·03 mm noch mit einer Genauigkeit von $\pm 1\,\%$ abzulesen war.

Die Gleichgewichtstemperaturen wurden durch Thermostaten hergestellt, deren Temperaturkonstanz $\pm 0{\cdot}1°$ betrug. Als 0°-C-Temperaturbad wurde zerkleinertes Eis in einer Thermosflasche verwandt.

Gang der Versuche. Vor jeder Versuchsreihe wurde das Adsorbens $2^1/_2$ bis 3 Stunden bei 280° C mit der Quecksilberpumpe entgast. Dann wurde eine aus Druck-, Volumen- und Temperaturmessung bekannte Menge Äthylen mit dem Adsorbens in Verbindung gebracht, der Gleichgewichtsdruck abgelesen und daraus die adsorbierte Menge ermittelt. Zur Fortsetzung der Versuchsreihe wurde nur die Temperatur des Thermostaten geändert und so mit derselben Gasmenge das Adsorptionsgleichgewicht bei 40° und 60° C und zuletzt bei 0° C gemessen. Nach erneutem Entgasen konnte mit einer weiteren Versuchsreihe begonnen werden.

Das Gleichgewicht zwischen Gasraum und adsorbierter Phase stellte sich bei allen zur Untersuchung gekommenen Adsorbentien ziemlich langsam ein. So forderte die Einstellung bei 0° C 9 bis 10 Stunden (über Nacht), bei 20° C etwa 6 bis 7 Stunden, und auch bei den danach verwandten Versuchstemperaturen 40° und 60° C war der Druck in der Gasphase erst nach 2 bis 3 Stunden konstant.

Darstellung des Äthylens. Das für die Versuche benötigte Äthylen wurde durch Umsetzung von Äthylenbromid mit ver-

[1]) A. Magnus und L. Cahn, Z. anorg. Ch. **155**, 205. 1926.

kupfertem Zink gewonnen[1]). In eine Saugflasche, die mit verkupferten Zinkgranalien beschickt war, wurde mittels eines Tropftrichters in Alkohol (pro analysi) gelöstes Äthylenbromid (Kahlbaum $n_D^{20} = 1{\cdot}537$) eingetragen und die Reaktionsgeschwindigkeit durch Kühlen mit Eis in mässigen Grenzen gehalten. Das Gas wurde durch zwei Waschflaschen mit einer durch Eis-Kochsalz-Kältemischung gekühlten Calciumchloridlösung geleitet und die letzten Reste von Verunreinigungen (Alkohol, unzersetztes Äthylenbromid und Wasser) in einer Glasspirale durch feste Kohlensäure ausgefroren. Von hier strömte das Gas in zwei über einen Hahn hintereinandergeschaltete Kondensationsgefässe, in denen es mit flüssiger Luft verfestigt und durch Abpumpen bis zu etwa 0·02 mm *Hg*-Druck von permanenten Gasen befreit wurde. Nach mehrmaliger fraktionierter Destillation von einem Kondensationsgefäss in das andere und jedesmaligem Abpumpen der permanenten Gase wurde das Kondensat schliesslich in das vorher evakuierte Vorratsgefäss verdampft. Für den Fall einer Undichtheit der Hähne, die bei Unterdruck eine Verunreinigung des Gases durch Luft zur Folge gehabt hätte, wurde das Gas unter mässigem Überdruck aufbewahrt. Bei den Versuchen mit hohen Drucken wurde dieselbe Gasmenge mehrmals verwandt, aber vor jedem Versuche mit flüssiger Luft verfestigt und abgepumpt.

Messungen.

Versuche an Kohle. Zu den Versuchen wurde eine Buchenholzkohle verwandt, die durch mehrtägiges Kochen mit Salzsäure und Abrauchen mit Flusssäure von den gröbsten Verunreinigungen befreit worden war. Eine ganz intensive Reinigung schien uns deswegen nicht notwendig, weil eine chemische Bindung von Äthylen an etwaige Verunreinigungen unwahrscheinlich ist. Vor dem ersten Versuche wurde die Kohle bei 500° C etwa 30 Stunden mit der Quecksilberpumpe entgast, so dass sie bei 280° bis 300° C kein Gas mehr abgab.

Von dieser Kohle wurden 0·91 g verwandt und die Messungen zwischen einem Gleichgewichtsdruck von 0·088 und 550 mm *Hg* durchgeführt. In den Tabellen 3 und 4 ist für die 60°- und 40°-C-Isotherme eine angenäherte Konstanz der $\frac{A}{P}$-Werte für Drucke bis zu etwa 0·3 mm bei 60° C und bis 0·15 mm bei 40° C zu ersehen. Diesen Drucken entspricht in beiden Isothermen eine adsorbierte Menge von

[1]) Bredig, Z. physikal. Ch. **126**, 47. 1927.

etwa 8 bis 10 Mikromolen pro Gramm Kohle. Bei der 20°- und der 0°-C-Isotherme liegt offenbar das Gebiet der konstanten $\frac{A}{P}$-Werte bei kleineren als den gemessenen Gleichgewichtsdrucken. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 1 bis 4 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Äthylen an Kohle. 0° C.
P in Millimeter Hg. A in 10^{-6} Mol pro Gramm Kohle.

P	A	$\frac{A}{P}$
0·196	75·1	384·0
0·432	156·7	363
0·763	214·5	281
1·313	305·8	233
1·696	362·5	214
2·184	408·3	187
4·612	608·2	132
7·348	751·2	102
15·36	1032	67·2
18·05	1084	60·0
18·36	1088	59·3
43·4	1541	34·8
82·7	1808	21·9
104·9	1919	18·27
155·5	2101	13·50
237·0	2327	9·83
312·4	2439	7·81
413·9	2550	6·16
537·0	2640	4·92
543·1	2750	5·07
545·0	2662	4·90

Tabelle 2.

Äthylen an Kohle. 20° C.
P in Millimeter Hg. A in 10^{-6} Mol pro Gramm Kohle.

P	A	$\frac{A}{P}$
0·192	30·9	161
0·358	49·6	138
0·591	66·5	113
0·657	89·3	136
0·896	111·2	112
1·452	154·4	106
2·332	220·2	94·5
2·884	254·0	88·2
3·557	293·0	82·5
6·766	432·0	63·8
10·06	531·5	52·8
19·00	731·5	38·5
22·14	778·8	35·2
48·5	1131	23·3
88·5	1385	15·6
110·2	1487	13·5
162·5	1673	11·6
243·5	1861	7·64
317·8	2012	6·33
421·0	2108	5·01
545·3	2244	4·12
551·8	2188	3·97
549·9	2277	4·13

Tabelle 3.

Äthylen an Kohle. 40° C.
P in Millimeter Hg. A in 10^{-6} Mol pro Gramm Kohle.

P	A	$\frac{A}{P}$
0·035	2·51	71
0·046	3·25	70
0·064	5·49	86
0·079	5·26	66·6
0·118	7·72	65·4
0·122	7·77	63·7

Tabelle 4.

Äthylen an Kohle. 60° C.
P in Millimeter Hg. A in 10^{-6} Mol pro Gramm Kohle.

P	A	$\frac{A}{P}$
0·088	2·36	27
0·115	3·38	29
0·145	3·84	26·5
0·211	5·68	26·9
0·220	5·72	27·1
0·302	7·96	26·4

Fortsetzung der Tabelle 3.

P	A	$\frac{A}{P}$
0·173	11·55	66·7
0·272	17·05	62·7
0·295	17·83	60·4
0·286	18·5	64·7
0·310	21·28	68·7
0·429	25·93	60·3
0·589	33·35	57·0
0·743	41·36	55·7
1·029	57·1	56·4
1·410	77·6	55·1
2·080	105·5	50·7
3·186	149·3	46·8
4·673	200·0	42·9
8·352	297·7	35·6
11·99	373·2	31·1
21·47	527·0	24·5
24·35	560·0	23·0
24·77	564·3	22·8
51·9	771	14·8
92·05	1100	12·0
114·3	1166	10·2
166·8	1337	8·03
248·6	1536	6.17
322·4	1670	5·18
425·5	1778	4·17
550·8	1892	3·44
558·7	1870	3·34

Fortsetzung der Tabelle 4.

P	A	$\frac{A}{P}$
0·309	8·31	26·9
0·486	12·43	25·6
0·522	12·93	24·8
0·525	13·36	25·4
0·600	15·07	25·1
0·768	18·76	24·5
1·026	24·32	23·7
1·261	30·4	24·4
1·716	42·3	24·7
1·671	47·2	28·2
2·553	66·0	25·9
3·838	94·6	24·6
4·576	113·2	24·7
5·519	129·7	2·35
9·578	195·4	20·4
13·47	249·7	18·5
23·42	363·0	15·5
26·85	390·4	14·5
54·7	646	11·8
95·7	807	8·44
117·5	902	7·68
170·5	1023	6·00
252·8	1213	4·80
326·6	1356	4·15
429·4	1465	3·41
556·7	1562	2·81
562·1	1560	2·78

In Fig. 1 und 7 sind die Isothermen, in Fig. 2 die daraus berechneten differentialen Adsorptionswärmen graphisch dargestellt.

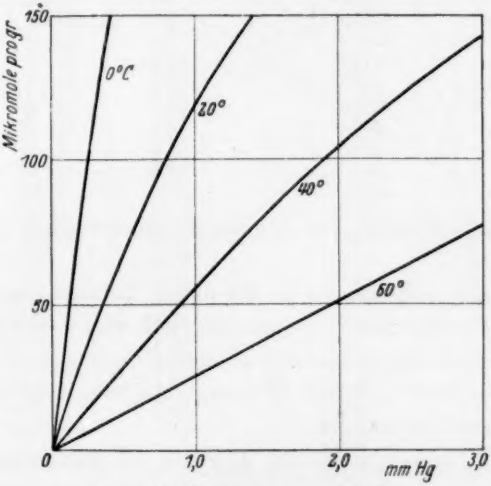

Fig. 1. Isothermen an Kohle.

Versuche an Kieselsäuregel. Die Darstellung des Kieselsäuregels, das aus Natriumsilicat durch Fällen mit Salzsäure hergestellt wurde, ist bei A. Magnus und A. Müller (loc. cit.) beschrieben worden. Vor dem ersten Versuche wurde es etwa 70 Stunden bei 600° C mit der

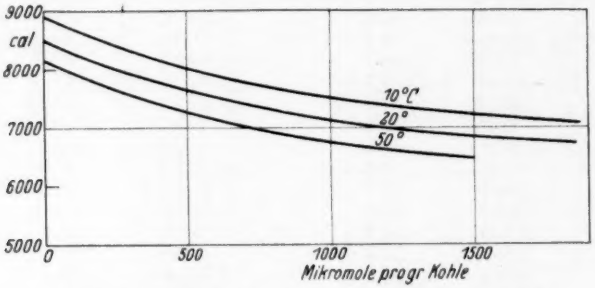

Fig. 2. Adsorptionswärmen von Äthylen an Kohle.

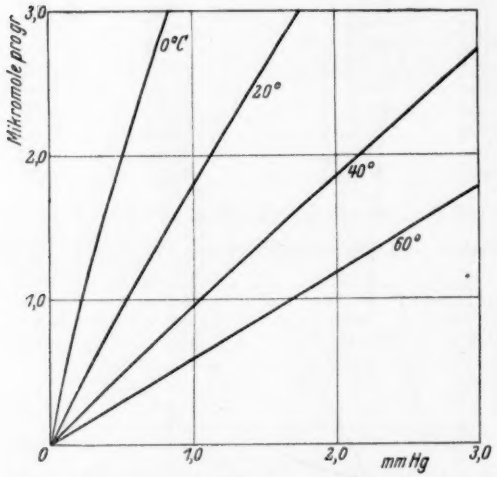

Fig. 3. Isothermen von Äthylen an Kieselsäuregel.

Quecksilberpumpe entgast, bis es bei dieser Temperatur während des Abpumpens nur noch einen Entgasungsdruck von 0·003 mm *Hg* hatte. Die Wasserbestimmung des so erhaltenen Gels ergab durch 100stündiges Glühen bei 1000° C einen Wassergehalt von 1·93 Gewichtsproz., was 6·15 Molproz. entspricht.

Die Adsorptionsversuche von Äthylen an Kieselsäuregel wurden mit 6·4 g Gel ausgeführt, dessen Adsorptionsvermögen bei 0° C und

500 mm $Hg = \frac{1}{3{,}60}$ von dem der Kohle war. Die Isothermen wurden vom Gleichgewichtsdruck 0·014 mm Hg bis zu 513 mm Hg aufgenommen.

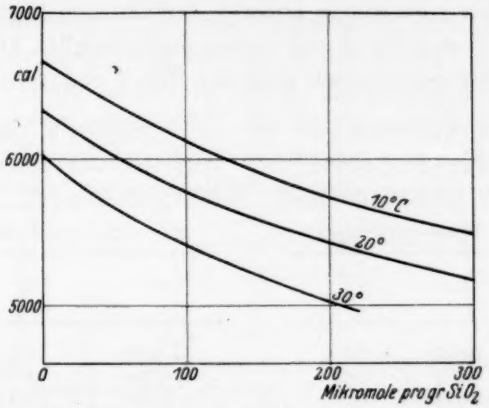

Fig. 4. Adsorptionswärmen von Äthylen an Kieselsäuregel.

Tabelle 5. Äthylen an Kieselsäuregel. 0° C. P in Millimeter Hg. A in 10^{-6} Mol pro Gramm Kieselsäuregel.

P	A	$\frac{A}{P}$
0·0144	0·131	9·1
0·0320	0·213	6·6
0·0894	0·427	4·3
0·2329	1·104	4·74
0·505	1·970	3·90
1·036	3·640	3·52
3·420	11.87	3·47
5·049	17·18	3·40
7·280	22·18	3·05
7·708	24·87	3·23
11·28	35·90	3·18
14·16	43·6	3·08
16·47	50·7	3·08
16·96	50·8	3·00
44·6	116·3	2.61
74·7	179·6	2·40
148·5	307·8	2·07
201·7	385·6	1·91
238·7	436	1·83
328·1	549	1·67
466·9	697	1·49

Tabelle 6. Äthylen an Kieselsäuregel. 20° C. P in Millimeter Hg. A in 10^{-6} Mol pro Gramm Kieselsäuregel.

P	A	$\frac{A}{P}$
0·019	0·087	4·6
0·0401	0·136	3·4
0·1082	0·253	2·34
0·2785	0·512	1·84
0·597	1·125	1·88
1.219	2·170	1·78
2·164	3·601	1·662
3·976	6·48	1·63
5·927	8·83	1·49
7·135	11·42	1·60
8·464	13·04	1·54
8·954	13·48	1·51
13·07	19·43	1·49
16.24	23·75	1·46
18·95	28·10	1·48
19·34	30·20	1·56
50·4	67·7	1·34
83·3	107·3	1·29
124·8	151·0	1·21
162·0	186·7	1·152
219·5	239·5	1·091
257·9	272·2	1·055
351·1	345·0	0·984
495·0	445·0	0·900

Die Messungen, die hier bei kleinen Drucken selbst für 60° C keine konstanten Werte für $\frac{A}{P}$ zeigen, da dieses Gebiet wohl noch bei kleineren als den gemessenen adsorbierten Mengen liegt, sind in den Tabellen 5 bis 8 und Fig. 3 und 7 zusammengestellt. Die hieraus berechneten Adsorptionswärmen sind aus Fig. 4 zu ersehen.

Tabelle 7. Äthylen an Kieselsäuregel. 40° C. P in Millimeter Hg. A in 10^{-6} Mol pro Gramm Kieselsäuregel.

P	A	$\frac{A}{P}$
0·022	0·058	2·6
0·045	0·073	1·62
0·118	0·154	1·30
0·300	0·301	1·00
0·647	0·636	0·983
1·32	1·255	0·950
2·322	2·121	0·914
4·272	3·735	0·874
6·352	4·97	0·781
7·610	6·65	0·873
9·076	7·81	0·860
9·576	7·69	0·803
13·93	11·53	0·8275
17·34	14·02	0·809
20·23	16·42	0·807
53·6	38·86	0·725
88·2	65·1	0·738
131·6	93·7	0·712
170·1	116.0	0·679
230·0	152·4	0·661
269·9	173·3	0·642
366·1	223·0	0·610
513·5	295·7	0·575

Tabelle 8. Äthylen an Kieselsäuregel. 60° C. P in Millimeter Hg. A in 10^{-6} Mol pro Gramm Kieselsäuregel.

P	A	$\frac{A}{P}$
0·024	0·038	1·59
0·048	0·058	1·20
0·124	0·098	0·797
0·313	0·184	0·590
0·670	0·414	0·618
1·365	0·822	0·602
2·405	1·190	0·500
4·424	2·376	0·538
6·568	3·16	0·481
7·926	3·86	0·488
9·360	4·70	0·502
9·860	4·92	0·500
14·42	7·07	0·490
55·4	23·47	0·424
135·6	56·30	0·415
175·0	74·4	0·425
236·0	98·3	0·415
277·7	110·3	0·397
375·3	147·8	0·394
523·6	200·1	0·382
540·3	202·3	0·374

Versuche an Aluminiumoxyd. Für die Versuche an Aluminiumoxyd war es nötig, ein grobkörniges Material zur Verfügung zu haben. Das käufliche, fein pulverisierte $Al_2O_3 . xH_2O$ war unbrauchbar, da es beim Entgasen in das ganze Röhrensystem der Apparatur zerstäubt und Messungen so unmöglich macht. Es wurde daher Aluminiumchlorid (pro analysi) in verdünnter Lösung mit Ammoniak gefällt, filtriert und mehrmals mit verdünntem Ammoniakwasser ausgekocht, bis der Niederschlag chlorfrei war. Darauf wurde das Aluminiumhydroxyd auf einer Nutsche abgesaugt und möglichst fest zusammengedrückt. Der Kuchen wurde als Ganzes aus der Nutsche

herausgenommen, zuerst bei Zimmertemperatur und dann bei steigender Temperatur mit der Pumpe langsam entwässert, wodurch das Aluminiumoxyd in beliebig grossen, sehr harten Stücken gewonnen wurde. Vor dem ersten Versuche wurde es 40 Stunden bei 400° mit der Quecksilberpumpe entgast, bis es bei dieser Temperatur und arbeitender Pumpe nur noch einen Entgasungsdruck von etwa 0·003 mm *Hg* hatte. Bei 280° C, der Entgasungstemperatur zwischen den einzelnen Versuchen, war er unmessbar klein. Zur Bestimmung des Wassergehalts wurde das Gel 100 Stunden bei 1000° C bis zur

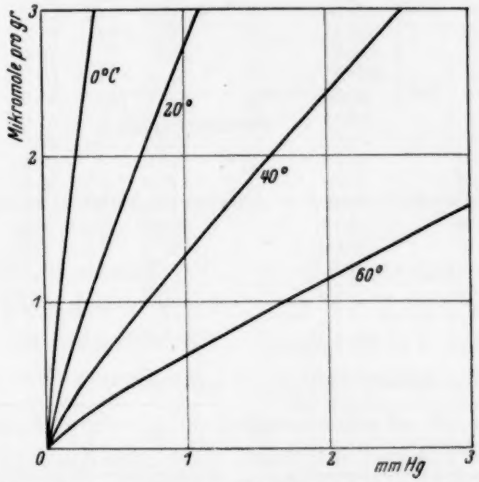

Fig. 5. Isothermen von Äthylen an Aluminiumoxyd.

Gewichtskonstanz geglüht. Es ergab sich ein Wassergehalt von 3·41 Gewichtsproz., d. h. 16·7 Molproz.

Für die Untersuchung des Aluminiumoxyds gegenüber Äthylen galt es ebenfalls wie für Kohle und Kieselsäuregel, von möglichst kleinen Gleichgewichtsdrucken beginnend, die Adsorptionsisothermen bis zu annähernd 1 Atm. zu verfolgen; demgemäss wurden die Adsorptionsgleichgewichte für Drucke von 0·02 mm bis zu 640 mm *Hg* gemessen. Zu den Versuchen wurden 6·98 g Aluminiumoxyd benutzt, dessen Adsorptionsvermögen bei 0° C und 500 mm *Hg* $\frac{1}{5{\cdot}33}$ von dem der Kohle war. Wie bei dem Kieselsäuregel gelang es auch hier nicht, das Gebiet der konstanten $\frac{A}{P}$-Werte zu erfassen. Die Resultate sind in den

Tabellen 9 bis 12 und Fig. 5 und 7 im einzelnen wiedergegeben. Fig. 6 stellt den Verlauf der Adsorptionswärmen dar.

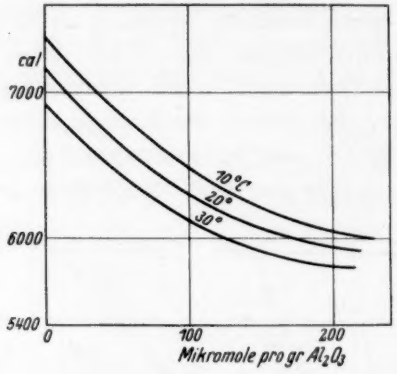

Fig. 6.

Adsorptionswärmen von Äthylen an Aluminiumoxyd.

Tabelle 9. Äthylen an Aluminiumoxyd. 0° C. P in Millimeter Hg. A in 10^{-6} Mol pro Gramm Aluminiumoxyd.

P	A	$\frac{A}{P}$
0·0123	0·306	25
0·0356	0·449	12·6
0·0483	0·583	12·05
0·1019	1·047	10·27
0·2286	2·052	8·98
0·493	3·805	7·72
0·946	6·46	6·83
1·948	11·30	5·80
5·316	25·26	4·75
7·553	31·64	4·19
11·59	42·30	3·66
15·47	50·85	3·29
22·74	68·40	3·01
19·88	60·7	3·05
37·90	98·8	2·61
59·03	132·8	2·25
98·5	185·0	1·880
168·4	263·2	1·561
297·4	374·0	1·257
498·8	492·0	0·987
601·8	450·0	0·748

Tabelle 10. Äthylen an Aluminiumoxyd. 20° C. P in Millimeter Hg. A in 10^{-6} Mol pro Gramm Aluminiumoxyd.

P	A	$\frac{A}{P}$
0·0205	0·204	9·9
0·0549	0·247	4·50
0·0737	0·315	4·27
0·1475	0·573	3·89
0·3226	1·075	2·95
0·669	1·944	2·92
1·247	3·341	2·67
2·468	5·92	2·40
4·107	9·22	2·24
6·477	13·03	2·010
8·914	16·93	1·901
13·44	23·18	1·723
17·69	28·63	1·620
22·50	24·20	1·075
25·59	38·22	1·495
41·9	58·3	1·39
64·8	79·7	1·23
106·6	114·4	1·074
178·9	166·7	0·932
311·9	240·8	0·773
516·1	330·6	0·640
621·4	362·3	0·583

Tabelle 11. Äthylen an Aluminiumoxyd. 40° C. P in Millimeter Hg. A in 10^{-6} Mol pro Gramm Aluminiumoxyd.

P	A	$\frac{A}{P}$
0·0252	0·155	6·1
0·0640	0·147	2·3
0·0861	0·1828	2·12
0·1725	0·308	1·785
0·3683	0·585	1·59
0·756	0·999	1·32
1·390	1·78	1·28
2·730	3·21	1·175
4·506	5·10	1·133
7·083	6·64	0·938
9·69	8·83	0·912
14·48	12·04	0·832
18·91	15·60	0·825
27·13	22·06	0·814
23·96	17·90	0·747
86·0	45·0	0·662
110·7	69·2	0·625
184·4	101·0	0·549
318·9	158·6	0·497
526·7	216·7	0·412
631·1	238·7	0·379

Tabelle 12. Äthylen an Aluminiumoxyd. 60° C. P in Millimeter Hg. A in 10^{-6} Mol pro Gramm Aluminiumoxyd.

P	A	$\frac{A}{P}$
0·0283	0·0120	0·42
0·0712	0·0611	0·86
0·0949	0·881	0·93
0·1855	0·1618	0·872
0·393	0·318	0·810
0·798	0·534	0·670
1·470	0·890	0·605
2·861	1·605	0·561
7·362	3·448	0·468
10·08	4·98	0·494
14·98	7·31	0·487
19·54	9·30	0·476
28·03	13·32	0·475
69·8	25·35	0·363
113·1	42·9	0·381
187·6	64·5	0·344
323·2	109·7	0·301
531·9	147·0	0·276
638·1	158·0	0·248

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Zur Veranschaulichung des Unterschiedes im Verlauf der verschiedenen Isothermenscharen sind sämtliche beobachteten Kurven in Fig. 7 zusammen eingezeichnet. Der Massstab wurde so gewählt, dass die drei 0°-C-Isothermen sich bei 500 mm Hg schneiden. Dazu mussten, wenn die adsorbierten Mengen auf 1 g Kohle bezogen wurden, 3·60 g Kieselsäuregel und 5·33 g Aluminiumoxyd als adsorbierende Menge zugrunde gelegt werden. Fig. 7 lässt den charakteristischen Unterschied der Kohleisothermen einerseits und der Kurven für die oxydischen Adsorptionsmittel andererseits deutlich erkennen. Während nämlich erstere zunächst einen sehr steilen Anstieg zeigen, um dann ziemlich flach zu werden, ist bei der zweiten Gruppe der Anstieg anfänglich kleiner, bleibt aber im Gebiet höherer Gleichgewichtsdrucke verhältnismässig gross. Ausserdem ist bemerkenswert, dass bei dem gewählten Massstabe nur die 0°-C-Isothermen im beobachteten Gebiet einander schneiden. D. h. die Adsorptionsfähigkeit nimmt für die oxydischen Adsorptionsmittel unterhalb 1 Atm. Gleichgewichtsdruck mit steigender Temperatur viel stärker ab als bei der Kohle. Infolge-

dessen sind die Adsorptionswärmen, die sich aus den Isothermen berechnen lassen, für Kieselsäuregel und Aluminiumoxyd erheblich kleiner als für Kohle (Fig. 2, 4 und 6). Bei dem Vergleich zwischen den Isothermen für die Adsorption von Kohlensäure an gut gereinigter Holzkohle[1]) mit den hier für Äthylen an Kohle gefundenen Kurven

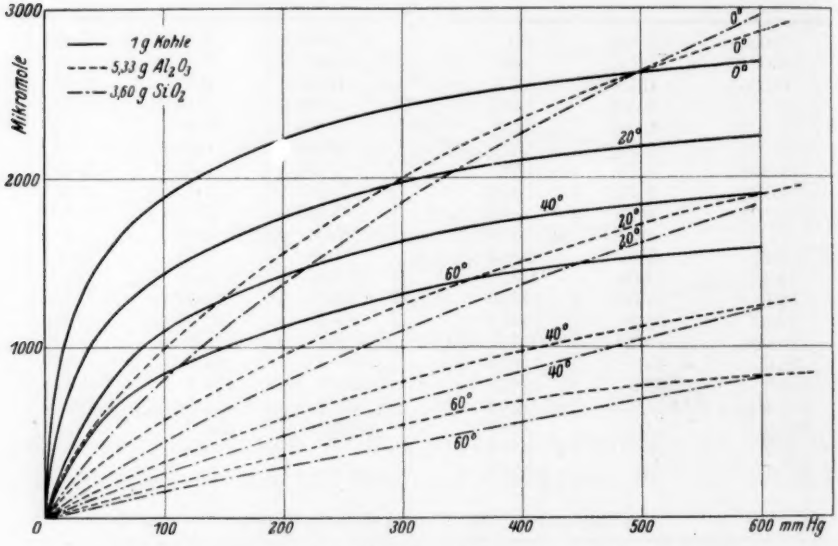

Fig. 7. Isothermen an Kohle, Kieselsäuregel und Aluminiumoxyd.

fällt auf, dass diese bei kleinen Drucken viel steiler und bei grossen Drucken flacher verlaufen als jene. Es wurde versucht, die Isothermenschar für Äthylen an Kohle durch die für adsorbierte Gase abgeleitete Zustandsgleichung[2])

$$P = A \cdot \left(\frac{P}{A}\right)_0 \left(\frac{1}{1 - A\,\frac{\beta}{0}} + \frac{\alpha}{0RT}\right)$$

wiederzugeben. Hierin bedeutet P den Gleichgewichtsdruck der Gasphase, A die adsorbierte Menge, $\left(\frac{A}{P}\right)_0$ die Neigung der Kurve im Gebiet des sogenannten HENRYschen Gesetzes (Proportionalität zwischen Gasdruck und adsorbierter Menge bei kleiner Flächenbesetzung), $\frac{\beta}{0}$ die

[1]) A. MAGNUS und H. KRATZ, loc. cit. [2]) A. MAGNUS, Z. anorg. Ch. **158**, 67. 1926. Z. physikal. Ch. (A) **142**, 401. 1929.

von einem Mol bei unendlich hohem Druck besetzte Fläche als Bruchteil der zur Verfügung stehenden Gesamtfläche und $\frac{\alpha}{0}$ einen Abstossungsfaktor. Die Rechnung ergab bei keiner Isotherme weder für $\frac{\beta}{0}$ noch für $\frac{\alpha}{0}$ konstante Werte, und ferner waren die Werte für $\frac{\beta}{0}$ von der Temperatur stark abhängig, obwohl sie für obige Gleichung wenigstens in erster Annäherung temperaturunabhängig sein sollen. Demnach ist obige Formel nicht, oder, wenn man jede einzelne Isotherme für sich prüft, nur ganz angenähert anwendbar. (Als solche Werte wurden aus je zwei Punkten eine Isotherme berechnet:

für die 20°-Isotherme $\frac{0}{\beta} = 2{\cdot}32$ $\quad \frac{\alpha}{0} = 164000$ mit $\left(\frac{A}{P}\right)_0 = 0{\cdot}166$,

„ „ 40° „ $\frac{0}{\beta} = 2{\cdot}17$ $\quad \frac{\alpha}{0} = 81000$ „ $\left(\frac{A}{P}\right)_0 = 0{\cdot}066$,

„ „ 60° „ $\frac{0}{\beta} = 1{\cdot}86$ $\quad \frac{\alpha}{0} = 47000$ „ $\left(\frac{A}{P}\right)_0 = 0{\cdot}027$.

A ist hier in Millimolen angegeben. Selbstverständlich würde die Kombination zweier anderer Isothermenpunkte etwas andere Werte ergeben.) Es ist denkbar, dass diese Anomalie im Zusammenhang mit der Tatsache steht, dass das Henrysche Gesetz bei keiner Isotherme einwandfrei gefunden wurde; denn diese Abweichung weist erfahrungsgemäss[1]) auf Verunreinigungen der adsorbierenden Kohle hin. Auffallend ist immerhin, dass Gregg sowohl bei Äthylen wie auch bei Acetylen fast genau dieselben Kurven gefunden hat, während andererseits zur Zeit im Gange befindliche Messungen von Acetylen und Äthylen an gut gereinigter Holzkohle die für Kohlensäure an aschefreier Kohle gefundene Kurvenform zeigen. Offenbar ist bei den Versuchen auf diese Verunreinigungen Rücksicht zu nehmen und nur bei gut gereinigter Kohle zu erwarten, dass die von der Zustandsgleichung für adsorbierte Gase geforderten Beziehungen zwischen Gleichgewichtsdruck und adsorbierter Menge experimentell gefunden werden. Es ist daher zu vermuten, dass Verunreinigungen der Kohle, an denen Äthylen vielleicht mit einem höheren Adsorptionspotential gebunden wird, wobei keine chemische Bindung einzutreten braucht, die Ursache der Anomalie sind. Eine nachträgliche Veraschung der Kohle, die

[1]) A. Magnus, E. Sauter und H. Kratz, Z. anorg. Ch. **174**, 142. 1928. A. Magnus und H. Kratz, loc. cit.

0·72 %, also ziemlich viel festen Rückstand ergab, spricht für diese Annahme.

Versucht man nun weiter, obige Zustandsgleichung auch auf die Isothermen an den zwei oxydischen Adsorptionsmitteln anzuwenden, so ergeben sich für $\frac{\beta}{0}$ häufig imaginäre Werte. Die Rechnung ist ebensowenig durchführbar, wie für die Adsorption von Chlor an Kieselsäuregel (loc. cit.), d. h. die gefundenen Kurven sind gegenüber den berechneten stets zu flach und steigen im höheren Druckgebiet noch zu steil an. Die Abweichung ist also gerade entgegengesetzt wie bei den hier gefundenen Isothermen an unreiner Kohle. Es scheint danach, als ob die Adsorption an oxydischen Substanzen, bei denen durch chemisch gebundenes Wasser stets Hydroxylgruppen in der Oberfläche gebildet werden, wegen dieser Dipolstellen einen ganz anderen Charakter besitzt, als die Adsorption an einem elementaren, elektrisch leitenden Adsorbens, für das die Zustandsgleichung für adsorbierte Gase abgeleitet wurde.

Zusammenfassung.

1. Die Adsorptionsisothermen von Äthylen an Kohle, Aluminiumoxyd und Kieselsäuregel wurden von etwa 0·02 bis 500 bis 600 mm *Hg* gemessen.

2. Der verschiedene Charakter der Kohlenisothermen einerseits und der Isothermen an Kieselsäuregel und Aluminiumoxyd andererseits wird diskutiert.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Überlassung des zu den Versuchen verwendeten Pumpenaggregats zu grossem Dank verpflichtet.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Oberflächenvorgänge an koagulierenden Niederschlägen.

II. Über den Mechanismus der Adsorption in Elektrolytlösungen[1]).

Von

Ludwig Imre.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Chemisch-Radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 1. 31.)

Es wird der zeitliche Verlauf der Adsorption von Ionen an der Oberfläche von alternden Silberhalogenidsuspensionen untersucht. Die zeitlichen Änderungen der Adsorptionswerte sind typisch verschieden, je nachdem, ob die Verbindung des betreffenden Ions mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters schwer- oder leichtlöslich ist. Aus diesem unterschiedlichen Verhalten werden Folgerungen gezogen in bezug auf den Anlagerungsvorgang.

Einleitung.

Die Untersuchungen der ersten Arbeit über diesen Gegenstand[2]) wurden mit der Zielsetzung in Angriff genommen, im Anschluss an die früheren Arbeiten von O. Hahn[3]) und O. Hahn und L. Imre[4]) mit Hilfe der radioaktiven Indicatormethode einen näheren Einblick in den Mechanismus der Adsorptionsvorgänge zu gewinnen. Es sollten zwischen den hier mitspielenden Faktoren womöglich zahlenmässige Beziehungen aufgesucht werden, die sich aus den bekannten Eigenschaften der beteiligten Stoffe herleiten lassen. Als solche Faktoren kennen wir die Schwerlöslichkeit bzw. Schwerdissoziierbarkeit der Verbindung des zu adsorbierenden Ions mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Niederschlags aus den Arbeiten von F. Paneth[5]), K. Horowitz und F. Paneth[6]) und insbesondere aus den Arbeiten

[1]) Ein Teil des in dieser Arbeit angeführten experimentellen Materials deckt sich mit dem Inhalt des vom Verfasser in der Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins Deutscher Chemiker in Frankfurt a. M. am 13. Juni 1930 gehaltenen Vortrags. Vgl. das Referat in Z. angew. Ch. **43**, 875. 1930. [2]) L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **146**, 41. 1930. [3]) O. Hahn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2014. 1926. Naturw. 14, 1196. 1926. [4]) O. Hahn und L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 161. 1929. [5]) F. Paneth, Physikal. Z. **15**, 924. 1914. [6]) K. Horowitz und F. Paneth, Ber. Wien. Akad. **123**, 1819. 1914.

von FAJANS und seinen Schülern[1]). Als weitere massgebliche Faktoren kennen wir die Grösse und Ladung der Oberfläche aus den Untersuchungen von O. HAHN und Mitarbeitern.

Die Adsorptionserscheinungen wurden insbesondere bei den Silberhalogeniden eingehend studiert, und auch die Untersuchungen des Verfassers haben sich zunächst auf diese verhältnismässig einfachen Stoffe beschränkt. Schon aus diesen Untersuchungen ging nun aber hervor, dass die soeben erwähnten Prinzipien noch nicht ausreichen, um die verwickelten Oberflächenerscheinungen restlos zu erklären.

In der ersten Arbeit wurde unter anderem eine frühere Beobachtung von K. FAJANS und K. v. BECKERATH[2]) bestätigt gefunden, nach welcher das Blei (radioaktiv als *Th*B) an kolloidem Silberbromid nicht nur stärker als an Silberchlorid, sondern — unter den gleichen Bedingungen — auch wesentlich stärker als an Silberjodid adsorbiert wird. In Anbetracht der viel grösseren Oberfläche und Ladung des Silberjodids gegenüber dem Silberbromid, sowie der geringeren Löslichkeit des Bleijodids gegenüber dem Bleibromid, war diese Erscheinung — selbst unter Berücksichtigung der schwächer polaren Natur des Silberjodids — schwer zu verstehen.

Bei der Untersuchung dieser Frage wurde vom Verfasser die Beobachtung gemacht[3]), dass die Adsorption vom Blei (*Th*B) an besonders oberflächenreichem Silberjodid unter Umständen sehr lange zunimmt, obgleich die Oberfläche selbst und damit auch ihre Adsorptionsfähigkeit infolge Koagulation inzwischen eine starke Verminderung erleidet. Diese Beobachtung war mit der bisherigen allgemeinen Auffassung über die grosse Geschwindigkeit der Adsorptionsvorgänge nicht in Einklang zu bringen.

Der Verfasser hatte bei diesen Beobachtungen die Vermutung ausgesprochen, dass die oben erwähnten anomalen Adsorptionswerte und die langdauernde Adsorptionszunahme bei dem Silberjodid miteinander zusammenhängen dürften. Die langsame Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts wurde derart zu erklären versucht[4]), dass an der sich ändernden Oberfläche teilweise eine Molekülbildung des Adsorptivs eintritt, die abhängig ist von der Geschwindigkeit der Umkristallisation des Adsorbens. Die entstandenen Moleküle haben —

[1]) K. FAJANS und P. BEER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3486. 1913. K. FAJANS und F. RICHTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. **48**, 700. 1915. K. FAJANS und K. v. BECKERATH, Z. physikal. Ch. **97**, 478. 1921 usw. [2]) K. FAJANS und K. v. BECKERATH, loc. cit., S. 496. [3]) L. IMRE, loc. cit., S. 52 bis 54. [4]) L. IMRE, loc. cit., S. 54.

infolge ihrer kleinen Löslichkeit — eine grosse „Lebensdauer" an der Oberfläche, sie werden nur sehr langsam zurückgelöst, werden also der normalen Ionenverteilung (zwischen der Grenzschicht und dem Innern der Lösung) mehr oder weniger lange entzogen. Infolgedessen verschiebt sich das Gleichgewicht dauernd zugunsten der Grenzschicht.

War diese Anschauungsweise im grossen und ganzen richtig, dann musste man vor allem erwarten, dass die Adsorptionswerte im Falle sehr leicht löslicher Adsorptionsverbindungen zu einem anderen Bild über das „Adsorptionsvermögen" der Silberhalogenide führen werden, als es bei den schwerlöslichen Adsorptionsverbindungen beobachtet wurde; denn die Kristallisationstendenz der drei Silberhalogenide ist ja sehr verschieden, und infolgedessen kann auch die soeben erwähnte Molekülbildung im Falle schwerlöslicher Adsorptionsverbindungen je nach der Kristallisationsgeschwindigkeit sehr verschiedentlich zur Geltung kommen.

Dabei wurde man also vor die Frage gestellt, ob man nicht ganz allgemein bei Adsorptionsvorgängen an polaren Gittern ausser den oben erwähnten Faktoren auch der Zeit eine grössere Bedeutung zuschreiben muss, als es bisher geschehen ist, mit anderen Worten, ob man nicht wenigstens einen Teil dieser Prozesse reaktionskinetisch erfassen kann.

Zusammenfassend lassen sich die beiden Fragestellungen in dem folgenden allgemeineren Problem definieren: Inwieweit lassen sich die verschiedenen Stufen der Anlagerung eines Ions bei sehr grosser Verdünnung auf seine Ioneneigenschaften (wie z. B. Wertigkeit), andererseits auf die Löslichkeit der Adsorptionsverbindung und auf die besonderen Eigenschaften des Gitters (polare Struktur, Kristallisationsgeschwindigkeit usw.) zurückführen. Dieses Problem wird in dieser Arbeit am Beispiel der Silberhalogenide zunächst mehr qualitativ in Angriff genommen. Erst bei einfacheren Systemen, als es die kolloiden Silberhalogenide sind, soll auch die rechnerische Prüfung der hier gewonnenen qualitativen Vorstellung versucht werden. (Vgl. die folgende Arbeit des Verfassers.)

Versuchsanordnung.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit Hilfe der radioaktiven Indicatormethode im wesentlichen nach denselben Prinzipien durchgeführt, wie sie in der I. Mitteilung beschrieben wurden. Bei der Mehrzahl der Versuche — wenn es sich nur um den zeitlichen

Verlauf der Adsorptionswerte in einem gegebenen System handelte — wurde je eine grössere Menge Suspension hergestellt und mit der zu adsorbierenden Substanz gründlich durchgeschüttelt. Unmittelbar nachher wurde die Suspension in Portionen von 20 cm^3 verteilt, in bedeckten Bechergläsern je eine bestimmte Zeit stehen gelassen und dann durch Membranfilter abfiltriert. Um die Resultate bei den drei Silberhalogeniden miteinander vergleichen zu können, wurde aber ein anderer Teil der Versuche derart ausgeführt, dass je eine Suspension gesondert für je einen Versuch hergestellt wurde. Zu diesem Zweck liess man die abgemessene Menge Silbernitrat unter Umrühren zu der im Überschuss vorhandenen Halogenidlösung zufliessen, unter möglichster Konstanthaltung der Mischungsdauer (durchschnittlich 20 Sekunden). In den Tabellen weiter unten ist die Herstellungsweise durchweg angegeben; die Tabellen enthalten auch die Angabe, ob die betreffende Suspension vor oder unmittelbar nach ihrer Herstellung mit dem Adsorptiv versetzt wurde. t bedeutet in den Tabellen die Zeit von der Herstellung der Suspension bis zum Filtrieren gerechnet. Die Temperatur wurde bei allen Versuchen auf 0° C gehalten.

Als zu adsorbierende Substanzen wurden in dieser Arbeit das Bleiisotop *Th*B, das Radiumisotop *Th*X und das dem Lanthan homologe Actinium verwendet. Bezüglich der Arbeitsweise mit dem *Th*B sei auf die erste Arbeit verwiesen. Das *Th*X wurde aus Radiothorpräparaten auf die übliche Weise (Eisenhydroxydfällung) abgetrennt.

Das Actinium kam in Form seines radioaktiven Isotops $MsTh_2$ zur Verwendung; dieses letztere konnte man aus radiothorfreien $MsTh_1$-Lösungen durch Elektrolyse abtrennen. Die Elektrolysierlösung enthielt in 15 cm^3 etwa 0·5 g $BaCl_2$, damit keine $MsTh_1$-Spuren mit abgeschieden wurden. Bei Versuchen von Fräulein J. Wever im hiesigen Institut hat sich herausgestellt, dass für die Elektrolyse eine Salzsäurekonzentration von etwa 0·01 bis 0·02 norm. wünschenswert ist. Bei kleineren $H^{\cdot}$-Konzentrationen scheidet sich an der Kathode auch etwas Barium (als Carbonat) aus, bei grösseren $H^{\cdot}$-Konzentrationen aber ist die Rücklösung von $MsTh_2$ zu stark, also die Ausbeute klein. In dem angegebenen $H^{\cdot}$-Konzentrationsgebiet konnte man mit einer (*Pt*)-Kathode von etwa 0·8 cm^2 und einer Stromstärke von 80 bis 100 Milliamp. schon in 2 bis 3 Stunden eine Ausbeute von 50 bis 60% erzielen. Das Präparat wurde von der Kathode — wenn darauf keinerlei Bariumspuren zu sehen waren — mit $^1/_1$- oder $^1/_{10}$ norm. Salpetersäure abgelöst und nach entsprechender Verdünnung ver-

wendet. Wenn auf dem Blech — infolge zu kleiner $H^{\cdot}$-Konzentration — auch eine sichtbare Spur Barium abgeschieden war, konnte man das Präparat für Adsorptionsversuche nicht verwenden. Bezüglich der Brauchbarkeit von $MsTh_2$ bei Adsorptionsversuchen sei noch bemerkt, dass es aus wässerigen halogenid- oder salpetersauren Lösungen selbst bei einer $H^{\cdot}$-Konzentration von 0·001 norm. sicherlich weniger als bis 0·5% durch das Membranfilter (als „Radiokolloid") zurückgehalten wird. Die niedrigste, in dieser Arbeit angewandte $H^{\cdot}$-Konzentration ist 0·05 norm.; bei dieser $H^{\cdot}$-Konzentration liegt selbst das ThB noch vollständig als Elektrolyt vor[1]).

Die drei hier angewandten radioaktiven Körper haben entweder eigene durchdringende γ-Strahlen ($MsTh_2$) oder ihre nächsten Zerfallsprodukte sind γ-strahlend. Dieser Umstand ermöglicht eine sehr bequeme und genaue Bestimmung ihrer Verteilung zwischen der Niederschlagsoberfläche und der Lösung. Bei der Messung ist — wegen der Strahlstreuung — auf die genau reproduzierbare geometrische Anordnung zu achten. Der Niederschlag wurde deshalb beim Filtrieren auf eine bestimmte (Kreis)-Form, das Filtrat aber nachträglich auf ein bestimmtes Volumen von gegebener (Zylinder)-Form gebracht. Bei der in dieser Arbeit beibehaltenen Elektroskopanordnung wurde z. B. eine um 3% grössere Strahlstreuung Absorption bei dem Filtrat, als bei dem Niederschlag gefunden.

Experimentelle Prüfung der Zeitabhängigkeit der Adsorption „leichtlöslicher" und „schwerlöslicher" Elektrolyte an Silberhalogeniden.

Wie schon in der Einleitung kurz erwähnt wurde, hat sich aus der früheren Arbeit die Vermutung ergeben, dass für die Änderung der Adsorptionswerte nicht nur die Oberflächenänderung massgebend ist, oft nicht einmal in qualitativer Hinsicht. Bei der Alterung des adsorbierenden Niederschlags spielen sich an der Oberfläche verwickelte Vorgänge ab, die auch von den Moleküleigenschaften der Adsorptionsverbindung sehr wesentlich abhängig sind. Als wichtigste von diesen Eigenschaften wurde auf Grund der früheren Beobachtungen an den Silberhalogeniden die Löslichkeit angegeben, in dem Sinne, dass der zeitliche Gang der Adsorption erst im Falle sehr leicht löslicher Adsorptionsverbindungen mit den wirklichen Oberflächenänderungen von Anfang an ungefähr konform verlaufen kann.

[1]) Vgl. O. Hahn und L. Imre, Z. physikal. Ch. (A) **144**, 173. 1929.

Diese Folgerung wurde nun vor allem bei den Silberjodidsuspensionen geprüft, bei denen schon früher eine zeitliche Zunahme des schwerlöslichen Bleijodids (*Th*B) mit gleichzeitiger Oberflächenabnahme festgestellt worden war (Tabelle 1, a). Die zeitliche Zunahme findet man nun nicht mehr bei der Adsorption von Actinium (Tabelle 1, b und 2, b) und von Radium (Tabelle 2, c), deren Halogenide sehr leicht löslich sind. Deutlich ersieht man diese Verhältnisse aus der graphischen Darstellung (Fig. 1). In der früheren Arbeit wurde schon darauf hingewiesen[1]), dass die Adsorption vom Blei (*Th*B) an alternden Silberjodidsuspensionen mit zunehmender Zeit ganz verschiedene Werte annimmt, je nachdem, ob man das Adsorptionssystem vor bzw. unmittelbar nach der Herstellung, oder aber erst kurz vor dem Filtrieren mit dem Adsorptiv versetzt. Dieser Unterschied verschwindet praktisch vollständig bei der Adsorption von Actinium an Silberjodid. In den Daten der Tabelle 1 findet sich zwar

Tabelle 1. Zeitliche Änderung der Adsorption von Blei (*Th*B) und von Actinium und Silberjodid. Adsorbens je $3 \cdot 10^{-4}$ Grammol AgJ in 20 cm³ Volumen. J'-Konzentration = 0·015 norm. K'-Konzentration = 0·015 norm. H'-Konzentration = 0·01 norm.

a) Blei (*Th*B) Herstellung der (Vorrats)-Suspension: 48 cm³ $^1/_{10}$ norm. KJ + 86·4 cm³ H_2O + 1·6 cm³ $^1/_1$ norm. salpetersaure *Th*B-Lösung + 24 cm³ $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$; je 20 cm³ Suspension für einen Versuch		b) Actinium			
		α) Herstellung der (Vorrats)-Suspension: 36 cm³ $^1/_{10}$ norm. KJ + 54 cm³ H_2O + 12 cm³ $^1/_{10}$ norm. salpetersaure Actinium-Lösung + 18 cm³ $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$; je 20 cm³ Suspension für einen Versuch		β) Herstellung der (Vorrats)-Suspension: 48 cm³ $^1/_{10}$ norm. KJ + 86·4 cm³ H_2O + 1·6 cm³ $^1/_{10}$ norm. HNO_3 + 24 cm³ $^1/_1$ norm. $AgNO_3$; je 20 cm³ zur Zeit t mit 0·5 cm³ $^1/_{100}$ norm. salpetersaurer Actinium-Lösung versetzt	
t in Stunden	Blei (*Th*B) adsorbiert in Prozent	t in Stunden	Actinium adsorbiert in Prozent	t in Stunden	Actinium adsorbiert in Prozent
0·7	72·3	0·8	73·2	0·8	70·6
2·0	78·6	3·7	69·6	3·5	67·9
3·7	81·0	5·9	66·7	5·7	64·2
5·9	81·2	7·5	63·7	7·5	62·1
7·2	81·2	9·1	60·7	9·2	59·6
9·2	81·4	—	—	24·0	57·8
28·4	82·8	—	—	—	—

[1]) L. Imre, loc. cit., S. 53.

ein geringer Unterschied, indem die Adsorptionswerte bei den „zur Zeit $t = t$ aktivierten" Systemen (Tabelle 1, b, β) um etwa 1·5 bis 2% kleiner sind, als in den „zur Zeit $t = 0$ aktivierten". Dieser Unterschied nimmt aber mit der Zeit nicht zu und lässt sich teilweise aus dem etwas verschiedenen Volumen (20·0 cm³ in Tabelle 1, b, α, 20·5 cm³ in Tabelle 1, b, β) erklären. Der Charakter der beiden Kurven ist aber ganz derselbe (Fig. 1).

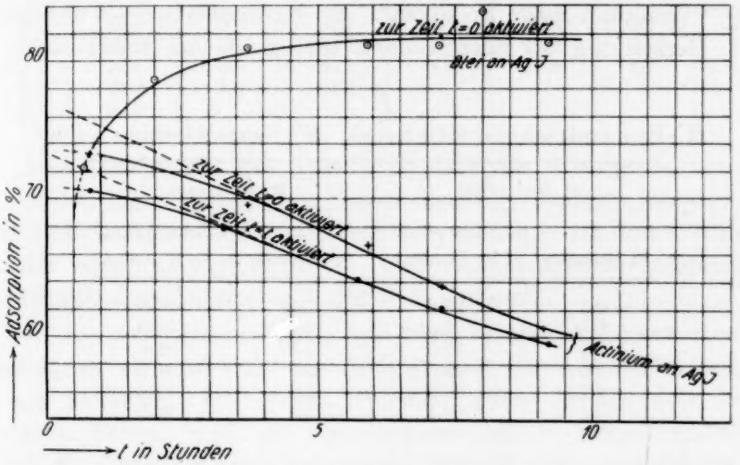

Fig. 1. Zeitliche Änderung der Adsorption von Blei und Actinium an Silberjodid.

Tabelle 2. Zeitliche Änderung der Adsorption von Blei (*Th*B), Actinium und Radium an Silberjodid. Adsorbens je $3 \cdot 10^{-4}$ Grammol AgJ in 20 cm³. J'-Konzentration = 0·015 norm. H'-Konzentration = 0·005 norm. K'-Konzentration = 0·015 norm. Herstellung der Suspensionen (für je einen Versuch) = 6 cm³ $^1/_{10}$ norm. KJ + 10 cm³ H_2O + 3 cm³ $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$ + 1 cm³ $^1/_{10}$ norm. salpetersaurer Lösung des Adsorbendums.

a) Blei (*Th*B)		b) Actinium		c) Radium	
t in Stunden	Adsorption in Prozent	t in Stunden	Adsorption in Prozent	t in Stunden	Adsorption in Prozent
0·5	78	0·8	75·2	0·35	7·9
0·7	82·7	1·8	74·0	1·2	7·2
3·0	86·2	3·2	72·3	4·8	5·1
6·1	88·3				

Etwas komplizierter ist der Zusammenhang zwischen dem zeitlichen Adsorptionsverlauf und den Oberflächenänderungen bei den

Silberbromidsuspensionen, obgleich im grossen und ganzen auch hier derselbe Unterschied in den Adsorptionswerten für leichtlösliche und schwerlösliche Adsorptionsverbindungen zum Ausdruck kommt.

Tabelle 3.

Die zeitliche Änderung der Adsorption von Blei (*Th* B), Actinium und Radium an Silberbromid. Adsorbens je $3 \cdot 10^{-4}$ Grammol *AgBr* in 20 cm³. *Br'*-Konzentration = 0·015 norm. Herstellung der Suspensionen analog wie bei Tabelle 2.

A.

$H^{\cdot}$-Konzentration = 0·08 norm. $K^{\cdot}$-Konzentration = 0·0.

a) Blei (*Th* B)		b) Actinium	
t in Stunden	Adsorption in Prozent	*t* in Stunden	Adsorption in Prozent
0·3	93·8	0·37	35·5
0·5	92·3	0·45	33·5
1·6	92·5	0·7	32·6
5·6	92·6	0·9	30·6
8·7	92·3	2·8	25·8
10·2	93·1	4·8	20·2

B[1]).

$H^{\cdot}$-Konzentration = 0·05 norm. $K^{\cdot}$-Konzentration = 0·03 norm.

a) Blei (*Th* B)		b) Actinium	
t in Stunden	Adsorption in Prozent	*t* in Stunden	Adsorption in Prozent
0·6	90·4	0·2	7·4
6·0	90·2	0·4	8·1
14·8	90·8	1·1	5·3
16·0	91·3	1·8	4·3
17·1	92·8	3·6	3·9
18·6	92·8		

[1]) Die Suspensionen, auf die sich die Tabelle 3 B bezieht, wurden — statt mit *HBr* wie in Tabelle 3 A — mit *KBr* hergestellt. Im übrigen besteht kein Unterschied in den Konzentrations- oder Temperaturverhältnissen. Aus den Daten ersieht man, dass die $K^{\cdot}$-Ionen das Oberflächenpotential einer Halogenidsuspension stärker herabsetzen als die $H^{\cdot}$-Ionen. Der Grund hiervon ist in der Tatsache zu suchen, dass die Ionenaktivität der Kombination (Br', $K^{\cdot}$) kleiner ist als die von (Br', $H^{\cdot}$). Über diese Frage sind eingehendere Untersuchungen im Gange, die aber in einem anderen Zusammenhang veröffentlicht werden sollen.

C.

$H^{\cdot}$-Konzentration = 0·005 norm. $K^{\cdot}$-Konzentration = 0·030 norm.

a) Blei (*Th*B)		b) Actinium				c) Radium	
t in Stunden	Adsorption in Proz.	*t* in Stunden	Adsorption in Proz.	*t* in Stunden	Adsorption in Proz.	*t* in Stunden	Adsorption in Proz.
0·2	93·8	0·2	37·7	1.7	22·5	0·2	3·05
0·65	92·5	0·3	49·2	2·9	20·2	0·63	1·66
2·0	94·1	0·6	30·1	4·5	12·8	1.3	1·0
3·6	94·0	1·0	25·8				
7·1	94·2						

Man ersieht aus der Tabelle 3, dass die Adsorption von Blei — bei den hier angewandten Suspensionen — mehrere Stunden lang praktisch konstant bleibt oder sogar noch etwas zunimmt, während die des leichtlöslichen Actinium- und Radiumbromids entsprechend der Oberflächenabnahme mit der Zeit abnimmt.

Einige Ausnahmen findet man aber bei den Anfangswerten: Es scheint, als ob manchmal am Anfang auch die Adsorption von Actinium zunähme. Die obigen Tabellen liefern hierfür aber keinen strengen Beweis, weil die Suspensionen einzeln hergestellt waren, wobei die Oberfläche von Versuch zu Versuch etwas verschieden ausfallen konnte. Die Resultate waren denn auch bei dem Actinium am Anfang der Zeitkurven nicht sehr gut reproduzierbar. Es war notwendig, die von der ungleichmässigen Oberfläche eventuell herrührende Unsicherheit dadurch zu eliminieren, dass man auch hier grössere Suspensionsmengen herstellte und von diesen abgemessene Bruchteile in verschiedenen Zeitpunkten untersuchte. Die Resultate sind in der Tabelle 4 zusammengestellt; die Suspensionen hatten dieselbe Zusammensetzung wie bei der Tabelle 3, c, für die einzelnen Versuche wurden aber hier nur 10 cm^3 Volumen genommen, damit das Filtrieren schneller erfolgen konnte.

Die Tabelle zeigt, dass in den allerersten Minuten oft recht hohe Adsorptionswerte zu beobachten sind, die aber sehr rasch abnehmen, bis sie von etwa 1 Stunde ab in die allmähliche normale Abnahme übergehen.

Der Gang der Adsorptionswerte ist am Anfang ziemlich unregelmässig (vgl. darüber auch weiter unten). Den Daten der Tabelle 3 und 4 kann man aber mit Sicherheit die Feststellung entnehmen,

Tabelle 4. Der zeitliche Verlauf der Adsorption von Actinium an Silberbromid. Adsorbens je $1{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ Grammol $AgBr$ in 10 cm^3. Br'-Konzentration = 0·015 norm. $H^{\cdot}$-Konzentration = 0·005 norm. $K^{\cdot}$-Konzentration = 0·03 norm. Herstellung der Suspensionen 15 cm^3 $^1/_{10}$ norm. KBr + 25 cm^3 H_2O + 2·5 cm^3 $^1/_{10}$ norm. salpetersaures Actinium + 7·5 cm^3 $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$.

a)		b)		c)		d)[1]		e)	
t in Stdn.	Adsorption in Proz.	t in Stdn.	Adsorption in Proz.	t in Stdn.	Adsorption in Proz.	t in Stdn.	Adsorption in Proz.	t in Stdn.	Adsorption in Proz.
0·12	32·3	0·1	59·5	0·13	57·8	0·12	61·3	0·12	32·2
0·40	38·3	0·35	44·2	0·38	27·9	0·6	23·5	0·48	20·2
1·2	35·5	1·05	26·8	0·93	22·1	1·7	24·2	1·2	22·8
1·95	20·2	2·05	19·2	2·23	18·1	2·9	28·6	2·2	16·7
4·2	15·0	3·1	15·8	3·93	16·2	3·7	17·1	3·75	13·8

dass die auf das Actinium und Radium bezüglichen Adsorptionswerte im Mittel auch hier von Anfang an abnehmen (ungefähr der zweiten bzw. dritten Kurve der Fig. 2 entsprechend), während die auf das Blei (ThB) bezüglichen dies nicht tun (erste Kurve der Fig. 2). Im wesentlichen dasselbe — in bezug auf die Verschiedenheit der Geschwindigkeit der Adsorptionsabnahme — kommt zum Ausdruck auch bei den Silberchloridsuspensionen (Tabelle 5).

Tabelle 5. Der zeitliche Verlauf der Adsorption von Blei (ThB), Actinium und Radium (ThX) an Silberchlorid. Adsorbens je $3 \cdot 10^{-4}$ Grammol $AgCl$ in 20 cm^3. Cl'-Konzentration = 0·015 norm. $H^{\cdot}$-Konzentration = 0·005 norm. Herstellung der Suspensionen 6 cm^3 $^1/_{10}$ norm. KCl + 10 cm^3 H_2O + 3 cm^3 $^1/_{10}$ norm. $AgNO_3$ + 1 cm^3 $^1/_{10}$ norm. salpetersaurer Lösung der aktiven Substanz.

a) Blei (ThB)		b) Actinium		c) Radium (ThX)	
t in Stunden	Adsorption in Prozent	t in Stunden	Adsorption in Prozent	t in Stunden	Adsorption in Prozent
0·10	62·2	0·03	4·26	0·06	0·45
0·87	66·2	0·10	3·5	0·12	0·14
1·07	65·4	0·20	3·0	0·22	0·06
2·1	63·8	0·5	2·1		

[1]) Bei dieser Versuchsreihe wurde das Actinium erst kurz nach der Herstellung der Suspension zugesetzt.

Vergleicht man nun die Adsorptionswerte der Tabellen 1 bis 5, so ergibt sich das Resultat, dass die auf das Actinium und Radium bezüglichen Adsorptionswerte unter gleichen Bedingungen in der Reihenfolge der Adsorbentien: $AgCl \rightarrow AgBr \rightarrow AgJ$ zunehmen, wie es ja der in dieser Reihenfolge zunehmenden Oberflächengrösse und -ladung entspricht. Die Adsorption der schwerlöslichen Bleihalogenide dagegen entspricht nicht mehr dieser Erwartung, wie auch ihre

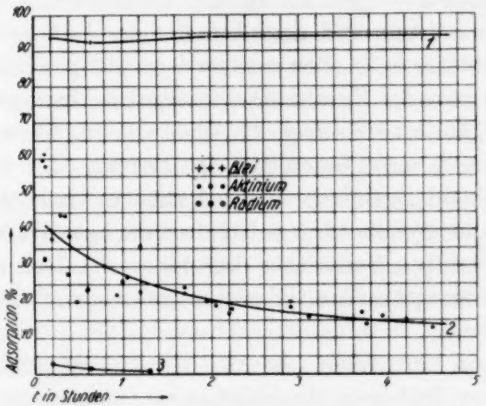

Fig. 2. Zeitliche Änderung der Adsorption von Blei, Actinium und Radium an Silberbromid.

zeitliche Änderung — wenigstens während der hier untersuchten Zeitdauer — einen ganz anderen Verlauf zeigte, als die augenblicklichen Oberflächenzustände. Es soll nun versucht werden, aus diesem unterschiedlichen Verhalten einige — zunächst nur qualitative — Folgerungen herzuleiten in bezug auf den Adsorptionsvorgang an alternden Niederschlägen.

Diskussion der Ergebnisse[1]).

Obgleich die nähere Natur der Oberflächenerscheinungen noch wenig bekannt ist, so haben doch viele Erfahrungen zu der Ansicht geführt, dass reine Adsorptionsvorgänge im allgemeinen sehr rasch erfolgen. Nimmt man die Oberfläche als etwas absolut Stabiles an, so kann man sich das Adsorptionsgleichgewicht am einfachsten molekularkinetisch derart vorstellen, dass in der Zeiteinheit durchschnittlich ebenso viele Moleküle des Adsorbendums in die „Wirkungssphäre“

[1]) Zum Teil schon in der Z. angew. Ch. (loc. cit.) dargestellt.

der Oberflächenkräfte gelangen, als adsorbierte Moleküle die Oberfläche — infolge ihrer Rücklösungstendenz — wieder verlassen. Auf Elektrolytlösungen — in Berührung mit Gitteroberflächen — übertragen, bedeutet dieses rein physikalische Bild eine Wechselwirkung zwischen der Ladung der Lösungsionen und den Oberflächenkräften des Gitters. Das Gleichgewicht besteht darin, dass die Ionen sich nach einem gewissen, von der Natur der Oberfläche und den thermodynamischen Eigenschaften der Lösung abhängenden Verhältnis zwischen der Grenzschicht und dem Inneren der Lösung verteilen, und zwar in reversiblem, mehr oder weniger beweglichem Zustand. Solange die Oberfläche und die Zusammensetzung des Lösungsmittels unverändert bleiben, ändert sich auch die Wahrscheinlichkeit für diese Verteilung nicht, und wenn Ionen aus der Lösung oder aus der beweglichen Grenzschicht irgendwie entfernt werden, stellt sich das Gleichgewicht zwischen den zurückgebliebenen beweglichen Ionen sehr rasch nach demselben Verhältnis ein. Diese Art Ionenverteilung soll im folgenden als primäre oder „momentane" Adsorption bezeichnet werden.

Es sind nun aber nicht nur aus den hier angeführten, sondern auch schon aus früheren Beobachtungen heterogene Systeme bekannt[1]), bei denen das Grenzflächengleichgewicht sehr langsam und — höchstwahrscheinlich — auf komplizierterem Wege erreicht wird, als der obigen Annahme entspricht. Die Ansichten über den Grund dieser Erscheinungen sind zwar nicht ganz übereinstimmend; im allgemeinen nimmt man aber an[2]), dass entweder die Oberfläche so gross ist, dass die Ionen erst allmählich in die feinen Kapillarräume usw. hineindiffundieren, oder aber man rechnet damit, dass zwischen den Ionen des Adsorptivs und des Gitters eine chemische Wechselwirkung stattfinden kann.

Was die Übertragung der ersten Annahme auf die hier beschriebenen Erscheinungen anbetrifft, so sei vor allem daran erinnert, dass bei vielen unserer Versuche die feste Phase schon in Anwesenheit des vorher zugesetzten Adsorbendums entstanden ist (z. B. bei Tabelle 1, a und 1, b). Dadurch wurde die innigste Vermischung der zu adsorbierenden Ionen selbst mit den feinsten Teilchen der Suspension schon während der Entstehung der letzteren zustande

[1]) Th. W. Richards, Ch. F. MacCaffrey und H. Bisbee, Z. anorg. Ch. **28**, 81. 1901. A. Lottermoser und A. Rothe, Z. physikal. Ch. **62**, 359. 1908 usw.

[2]) Vgl. z. B. H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 230.

gebracht, und man sollte daher in diesem Falle für alle Ionen eher etwas grössere Anfangsadsorptionswerte erwarten. Ausserdem müsste man auf Grund der obigen Annahme einen gleichen Gang der Zeitadsorptionskurven für alle Adsorptivionen erwarten; von einem solchen gleichen Gang ist aber bei den angeführten Beispielen keine Rede.

Es bleibt also nur die zweite Möglichkeit übrig, nämlich eine teilweise chemische Wechselwirkung (Austauschreaktion) zwischen den Ionen des Adsorptivs und des Gitters. Versucht man nun das im vorigen Kapitel angeführte experimentelle Material von diesem Gesichtspunkt aus zu betrachten, dann kommt man zu der Folgerung, dass bei dieser chemischen Einwirkung die Schwerlöslichkeit der Verbindung des zu adsorbierenden Ions mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters eine ausschlaggebende Rolle spielen muss. Die sehr lange dauernde Zunahme der Adsorption von Blei an Silberjodid, ausserdem die im Verhältnis zur Oberflächenabnahme ausserordentlich langsam oder gar nicht abnehmenden Adsorptionswerte von Blei am Silberbromid und -chlorid gegenüber dem Verhalten sehr leicht löslicher Adsorbenda weisen auf einen solchen Zusammenhang mit der Schwerlöslichkeit hin.

In bezug auf den Austauschvorgang selbst kommen nun die folgenden Möglichkeiten in Frage; dabei handelt es sich vorerst nur um rein qualitative Vorstellungen. An der Oberfläche des alternden Niederschlags werden von Zeit zu Zeit gewisse Stellen des Gitters — die als „Aktivstellen" bezeichnet werden mögen — gelockert und haben eine grosse Tendenz, in Lösung zu gehen (um sich an anderen Stellen wieder abzuscheiden). An solchen „Aktivstellen" kann nun eine Austauschreaktion stattfinden derart, dass Gitterbestandteile (z. B. das $Ag^{\cdot}$-Ion) in Lösung gehen, während die in der äusseren Belegung der Doppelschicht adsorbierten Ionen (z. B. $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen) an dem noch zurückgebliebenen Bestandteil des Gitters (z. B. J'-Ion) molekülartig fixiert werden. Ist dieses Molekül leichtlöslich, dann wird es schnell zurückgelöst, ist es aber schwerlöslich, dann bleibt es längere Zeit an der Oberfläche, entzieht sich also den folgenden Ionengleichgewichten zwischen der äusseren Belegung der Doppelschicht und der Lösung. Die Gesamtadsorption — die etwa „Integraladsorption" genannt werden kann — nimmt also mit der Zeit zu.

Die Schwierigkeit bei dieser Vorstellung ist nun die: In der Tabelle 2 des vorangehenden Kapitels findet man für die Adsorption

des zweiwertigen Radiums an Silberjodid am Anfang den Wert von etwa 8%, während das ebenfalls zweiwertige Blei zur gleichen Zeit (extrapoliert) etwa bis 65% adsorbiert wird. Dieser letztere, experimentell gefundene Wert wird selbst im Falle des verhältnismässig sehr stabilen Silberjodids schnell erreicht, und erst später erfolgt die allmähliche Zunahme. Diese letztere kann man wohl im obigen Sinne mit einer teilweise erfolgenden Austauschreaktion erklären, nicht aber den gleich am Anfang beobachteten sehr grossen Unterschied in der Adsorption des schwerlöslichen Bleijodids gegenüber dem leichtlöslichen Radiumjodid. Die hohen Adsorptionswerte für Blei gegenüber dem Radium gleich am Anfang der Zeitkurve lassen sich also nicht auf etwaige Oberflächenänderung zurückführen; sie entsprechen schon einer Art Gleichgewichtszustand, der erst infolge der allmählichen Umkristallisation verschoben wird.

Diese Schwierigkeit fällt weg, wenn man damit rechnet, dass Ionen, die mit dem einen Gitterbestandteil eine schwerlösliche Verbindung ergeben, eine sehr kleine Stabilität in der äusseren diffusen Belegung der Doppelschicht haben[1]). Sie sind vielmehr bestrebt, bis zu einer sehr kleinen Entfernung an das Gitter heranzukommen, während dies bei Ionen, die sehr leicht lösliche Adsorptionsverbindungen geben, nur ganz untergeordnet der Fall sein wird. Diese letzteren bleiben mehr in der diffusen Adsorptionsschicht, und deshalb wird ihre Adsorption vor allem nach der Wertigkeit, also nach einer ausgesprochenen Ioneneigenschaft, geregelt. Zwischen der äusseren diffusen Belegung der Doppelschicht und dem Ort der eigentlichen Molekülbildung (Austauschreaktion) muss also noch eine Zwischenschicht existieren, die von Ionen, welche in der Doppelschicht eine schwerlösliche Verbindung geben, sehr schnell und in hohem Prozentsatz erreicht wird, unabhängig von der Oberflächenänderung. Im Falle einer schwerlöslichen Adsorptionsverbindung ist also die Konzentration der Adsorptivionen in der unmittelbaren Nähe des Gitters und dementsprechend auch die Wahrscheinlichkeit für eine Austauschreaktion — wenn das Gitter im Verlauf der Umkristallisation Gelegenheit dazu bietet — grösser, als wenn die Adsorptionsverbindung leichtlöslich ist.

Wenn nun die Kristallisationsgeschwindigkeit gross ist, so kann die Austauschreaktion die Adsorptionswerte bedeutend vergrössern.

[1]) Vgl. hierüber z. B. die Koagulation der Zinnsäurehydrosole durch $Al^{\cdots}$-, $Ba^{\cdot\cdot}$-, $Ag^{\cdot}$- usw. Ionen (Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl., S. 11. 1927).

Es ist also naheliegend, die sehr hohe Adsorption des schwerlöslichen Bleibromids an dem schon ziemlich schnell kristallisierenden Silberbromid gegenüber dem Silberjodid hauptsächlich auf diese grössere Kristallisationsgeschwindigkeit zurückzuführen.

Über den näheren Verlauf der Vorgänge, die an der Grenzfläche von dem Ionenzustand bis zu Gebilden von einem mehr molekülähnlichen Charakter und teilweise auch weiter bis zum Molekül führen, kann man nun aus den vorliegenden Untersuchungen deshalb keine genaueren Folgerungen ziehen, weil bei den Silberhalogeniden die schnellen Oberflächenänderungen die Anlagerungsvorgänge teilweise überdecken. Darauf lässt sich z. B. die starke Streuung der Adsorptionswerte in Tabelle 4 zurückführen. Eine allgemeinere Darstellung kann erst bei dem stabileren System Bariumsulfat versucht werden (siehe die folgende Mitteilung).

Zusammenfassung.

Die Erscheinungen, die bei der Adsorption von Ionen an alternden Silberhalogenidsuspensionen beobachtet werden, lassen sich nicht restlos auf Grund der Vorstellung erklären, dass die jeweilige Oberfläche sich dauernd in adsorptivem Gleichgewicht mit den Ionen des Systems befindet. Es spielen sich an der sich ändernden Oberfläche im allgemeinen verwickelte Vorgänge ab, deren zeitlicher Verlauf je nach der Natur der Adsorptionsverbindung typisch verschieden ist.

Das Wesentlichste dieser Verschiedenheit besteht darin, dass in dem Falle, wo die Verbindung des zu adsorbierenden Ions mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters schwerlöslich ist, die Adsorption oft sehr lange zunimmt oder — trotz gleichzeitiger starker Verminderung der Oberfläche — konstant bleibt. Ist die Adsorptionsverbindung aber sehr leicht löslich, dann wird durch die Oberflächenabnahme von Anfang an eine mehr oder weniger starke Desorption beobachtet.

Dieses unterschiedliche Verhalten kann man am besten dadurch erklären, dass an gewissen „Aktivstellen" der alternden Niederschlagsoberfläche das Gitter — infolge der Kristallisationstendenz — aufgelockert und dadurch eine Austauschreaktion mit den in der unmittelbaren Nähe des Gitters befindlichen adsorbierten Ionen ermöglicht wird. Die dadurch bedingte Adsorptionszunahme kommt also in erster Linie im Falle schwerlöslicher Adsorptionsverbindungen zur Geltung, denn die Ionen, die mit den Gitterbestandteilen leichtlösliche

Verbindungen eingehen, bleiben mehr in der äusseren diffusen Belegung der Doppelschicht adsorbiert.

Aus diesem letzteren Grunde haben die kolloiden Silberhalogenide — unter vergleichbaren Bedingungen ausgefällt — für sehr leichtlösliche Elektrolyte eine in der Reihenfolge $AgCl \rightarrow AgBr \rightarrow AgJ$ zunehmende Adsorptionsfähigkeit, während bei der Adsorption schwerlöslicher Elektrolyte die einfache Beziehung der Adsorptionswerte zu der Oberflächengrösse und -ladung durch die Umkristallisationseffekte gestört wird.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. O. Hahn für seine Gastfreundschaft und sein anregendes Interesse an der Arbeit herzlichst zu danken.

Dem königlich Ungarischen Kultusministerium, dessen Unterstützung mir den Aufenthalt in Berlin ermöglichte, sei der beste Dank ausgesprochen.

Das Gleichgewicht zwischen Chlor, Brom und Bromchlorid (*BrCl*).

Von

W. Jost.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 12. 30.)

Durch Messung der Lichtabsorption von Chlor-Brommischungen wird das Gleichgewicht zwischen Chlor, Brom und Bromchlorid bei verschiedenen Temperaturen gemessen und die Wärmetönung bestimmt.

In letzter Zeit sind eine Anzahl von Arbeiten erschienen, die sich mit der Existenz eines Bromchlorids *BrCl* befassen[1]). Vor einiger Zeit hatte ich gemeinsam mit H. SCHWEITZER versucht, durch Aufnahme des Absorptionsspektrums von Brom-Chlormischungen die Verbindung *BrCl* nachzuweisen. Dabei war im Sichtbaren kein dem *BrCl* entsprechendes Bandensystem zu finden, doch liess eine starke Abnahme der Bromabsorption auf eine Abnahme der Bromkonzentration durch Verbindungsbildung schliessen. Über diese Versuche näher zu berichten erübrigt sich, da sie durch eine inzwischen erschienene Arbeit von GRAY und STYLE[2]) überholt sind. Diese massen die Absorption gasförmiger Brom-Chlormischungen und fanden eine Abnahme der Bromextinktion durch Chlorzusatz. Da bei der Wellenlänge 579 mμ das Chlor praktisch nicht absorbiert, und da ferner gezeigt werden konnte, dass die Extinktion des Bromchlorids bei dieser Wellenlänge zu vernachlässigen sein muss, liess sich durch Extinktionsmessungen die Lage des Gleichgewichts ermitteln.

Wie GRAY und STYLE aus dem von ihnen beobachteten, sehr merkwürdigen Zeiteffekt der Durchlässigkeit der Filter, in Abhängigkeit von der Zeit der Belichtung auf eine zu vernachlässigende Extinktion des Bromchlorids bei 579 mμ schliessen, ist nicht ganz zwingend, zumal für den Zeiteffekt keine befriedigende Erklärung gegeben werden kann. Trotzdem wird man die Deutung, dass das Bromchlorid

[1]) H. LUX, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1156. 1930. G. S. FORBES und R. M. FUOSS, J. Am. chem. Soc. **49**, 142. 1927. K. H. BUTLER und D. MACINTOSH, Trans. Roy. Soc. Canada (3) **21**, Sect. 3, 19. 1927. S. BARRAT und C. P. STEIN, Pr. Roy. Soc. **122**, 582. 1929. A. E. GILLAM und R. A. MORTON, Pr. Roy. Soc. **124**, 604. 1929.

[2]) L. T. M. GRAY und D. W. G. STYLE, Pr. Roy. Soc. **126**, 603. 1930.

bei 579 mμ praktisch nicht absorbiert, für einwandfrei halten müssen. Ich führe dazu Tabelle IV der zitierten Autoren an, die die beiden von ihnen ausgeführten Gleichgewichtsmessungen enthält:

Table IV (nach GRAY und STYLE, loc. cit.).

Mixture	Initial $[Cl_2]$	Initial $[Br_2]$	Free $[Cl_2]$	Free $[Br_2]$	$[BrCl]$	K
I	0·0401	0·00539	0·0352	0·00045	0·0098	0·132
II	0·0114	0·0115	0.0047	0·0048	0·0134	0·125

Konzentrationen in Mol/Liter, $K = \frac{[Br_2] \cdot [Cl_2]}{[BrCl]^2}$.

Im ersten Versuch ist im Endzustand nur noch $^1/_{11}$ des Broms vorhanden, die Konzentration des *BrCl* ist die 22fache der des Broms. Es kann also die Extinktion des Bromchlorids keinesfalls grösser gewesen sein, als die von $^1/_{22}$ des anfangs vorhandenen Broms. Also kann im zweiten Versuch, wo im Endzustand das Bromchlorid nur in 3fachem Überschuss vorhanden ist, dieses durch seine eventuelle Extinktion das Resultat nur wenig gefälscht haben. Da nun aber die aus dem zweiten Versuch berechnete Gleichgewichtskonstante übereinstimmt mit der aus dem ersten Versuch erhaltenen, so muss geschlossen werden, dass auch im ersten Versuch die Absorption des Bromchlorids nicht merklich gestört hat, dass also die Extinktion des Bromchlorids bei 579 mμ gegen die des Broms innerhalb der Fehlergrenzen vernachlässigt werden darf. Damit stimmen auch die Resultate meiner unten angeführten Versuche überein.

Da mir bei der Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Chlor und Bromwasserstoff die Kenntnis der Eigenschaften des eventuell intermediär auftretenden Bromchlorids erwünscht war, habe ich durch Extinktionsmessungen an Brom-Chlormischungen die Lage des Gleichgewichts über ein grösseres Temperaturintervall untersucht und die Bildungswärme der Verbindung ermittelt.

Die Versuchsanordnung war folgende. Gemessen wurde in einem zylindrischen, etwa 3 cm weiten Quarzgefäss, das mit planparallelen, aufgeschmolzenen Endplatten verschlossen war, und sich in dem Strahlengang eines Spektralphotometers nach KÖNIG-MARTENS befand. Zur Temperierung diente entweder ein wassergefüllter Glasthermostat oder, bei höheren Temperaturen, ein 50 cm langer Aluminiumröhrenofen. Meist wurde ein 10 cm langes Gefäss, bei einer Reihe von Ver-

suchen auch ein 20 cm langes, verwandt. Das Reaktionsgefäss hatte ein kapillares Ansatzrohr, an dem mittels Schliff die kapillaren Glaszuleitungen angeschlossen waren. Der Druck wurde mit einem Quarzspiralmanometer als Nullinstrument gemessen. Brom und Chlor befanden sich in Vorratsgefässen, die gegen die Apparatur durch BODENSTEINsche Glasventile verschlossen waren; auch vor der Pumpe befand sich ein Glasventil[1]); es konnte sowohl mit der Wasserstrahlpumpe als auch mit einer dreistufigen Diffusionspumpe unter Zwischenschaltung eines Ausfriergefässes evakuiert werden. Das verwandte Brom war Brom von Kahlbaum, das nochmals im Vakuum destilliert war; das Chlor entstammte einer von der I. G. bezogenen Bombe sehr reinen Chlors und war aus der Bombe in das Vorratsgefäss destilliert worden.

Bei jeder Versuchstemperatur wurde zunächst bei mehreren Drucken die Absorption des Broms bestimmt als Eichmessung zur späteren Konzentrationsbestimmung. Bei den einzelnen Versuchen wurde immer zuerst Brom in das Reaktionsgefäss gelassen, Druck und Extinktion gemessen, dann Chlor dazugelassen, dessen Druck abgelesen, und Extinktionsänderung und damit Umsatz bestimmt[2]). Dabei zeigte es sich, dass der Endzustand meist erst nach einigen Minuten erreicht wurde; ob diese langsame Einstellung des Gleichgewichts durch die Langsamkeit der Gasmischung verursacht ist, was an sich wenig wahrscheinlich scheint, oder ob es sich dabei direkt um die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Chlor und Brom handelt, kann noch nicht entschieden werden. Jedenfalls kann es sich wohl nicht um eine homogene Gasreaktion handeln, da nur ein extrem kleiner Temperaturkoeffizient beobachtet wurde. Da BARRAT und STEIN[3]), die das Gleichgewicht in Lösung untersuchten, in Tetrachlorkohlenstofflösung ebenfalls einen geringen Zeiteffekt beobachtet haben, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit wirklich so langsam ist. Messungen darüber sind im Gange.

Zur Auswertung der Versuche ist grundsätzlich noch folgendes zu bemerken. Voraussetzung dafür, dass man aus der Abnahme der Absorption des Broms direkt auf den Umsatz schliesst, ist

1., dass die Verbindung *BrCl* nicht merklich absorbiert,

[1]) M. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 387. 1930. Die Ventile waren von Herrn Mechanikermeister Hoenow, Berlin, bezogen und funktionierten monatelang völlig störungsfrei. [2]) Dass keine Verbindungen wie $BrCl_3$ entstehen, dass also der Gesamtdruck beim Mischen von Brom und Chlor sich nicht ändert, haben GRAY und STYLE geprüft. [3]) S. BARRAT und C. P. STEIN, loc. cit.

2., dass die Absorption des Broms durch Fremdgase nicht merklich beeinflusst wird.

Die erste Voraussetzung dürfte nun, worauf oben schon hingewiesen wurde, recht exakt erfüllt sein, wenigstens bei Zimmertemperatur. Dagegen ist die zweite Voraussetzung sicher nicht exakt erfüllt. Es ist bekannt[1]), dass die Absorption der Halogene im Gebiet der Banden durch Zusatzgase vergrössert wird. Dieser Effekt ist aber nicht sehr gross, wesentlich kleiner im allgemeinen als die Abnahme der Extinktion durch Verbindungsbildung bei unseren Verhältnissen. Da zudem dieser Effekt eine Erhöhung der Absorption bedingt, so weist die beobachtete starke Absorptionsabnahme um so deutlicher auf eine Verbindungsbildung hin.

Über beide Einflüsse habe ich Versuche angestellt. Zur Bestimmung der Extinktion des Bromchlorids führe ich die Resultate eines bei Zimmertemperatur und zweier bei 230° C ausgeführter Versuche an. Tabelle 1a enthält die unter der Voraussetzung, dass die Extinktion des *BrCl* bei 575 mμ zu vernachlässigen ist, bestimmten Partialdrucke, angegeben in Millimeter *Hg* bei der Versuchstemperatur.

Tabelle 1a. Zusammensetzung der Brom-Chlormischungen.

Nr.	Br_{2a}	Br_{2e}	Cl_{2a}	Cl_{2e}	$BrCl$	Temperatur in Grad C
1	54	4	469	419	100	18
2	34·5	7	299·5	272	55	230
3	53	16·5	273	236·5	73	230

Die Indices *a* und *e* beziehen sich auf Ausgangs- und Endzustand; Druckangaben entsprechend der photometrischen Messgenauigkeit auf halbe Millimeter abgerundet.

Tabelle 1b. Extinktionskoeffizienten von Bromchlorid, ermittelt an den in Tabelle 1a angegebenen Brom-Chlormischungen.

Nr.	548 mμ	526 mμ	505 mμ	486 mμ	Temperatur in Grad C
1	0·03	0·12	0·28	0·53	18
2	0·07	0·17	0·23	0·31	230
3	0·05	0·11	0·19	0·20	230

Die Extinktionskoeffizienten sind bezogen auf 760 mm bei 0° C und 1 cm Schicht.

[1]) I. Königsberger, Z. Physik **13**, 292. 1923. W. Jost, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 95. 1929. F. A. Shearer und R. Wright, J. chem. Soc. London **1930**. 1201. Siehe auch Cl. Schäfer und F. Matossi, Das ultrarote Spektrum, S. 213ff. Berlin 1930.

Bei 18° liess sich die Extinktion des Bromchlorids recht genau ermitteln, da die Konzentration des Bromchlorids die 25fache des noch vorhandenen Broms war. Wäre die zur Konzentrationsbestimmung gemachte Annahme, dass das *BrCl* bei 575 mμ nicht merklich absorbierte, falsch, so könnte die Konzentration des *BrCl* in diesem Versuch nur unwesentlich falsch, und zwar ein wenig zu niedrig gefunden sein. Die aus der gemessenen Gesamtextinktion und der bekannten Extinktion des noch vorhandenen Broms ermittelte Extinktion des Bromchlorids muss also trotzdem sehr nahe dem wahren Wert

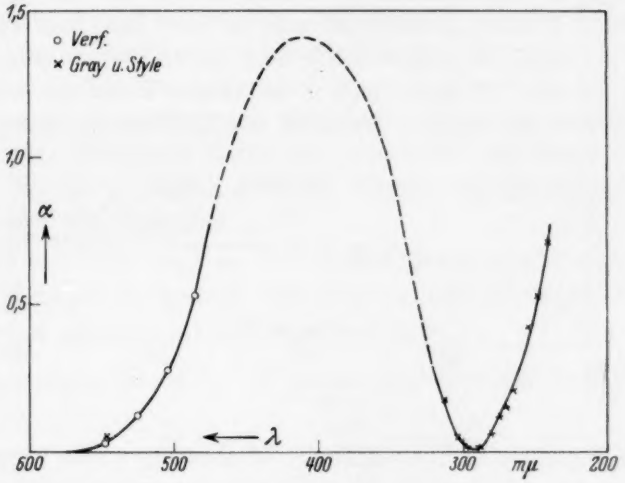

Fig. 1.

entsprechen. Die bei 230° erhaltenen Zahlen sind nicht so genau, da hier die Bromkonzentration nicht auf einen so kleinen Betrag zurückgedrängt werden konnte wie bei Zimmertemperatur; man muss hier mit einer Unsicherheit von möglicherweise 50% rechnen.

Die Resultate von Versuch Nr. 2 dürften sicherer sein als die von Versuch Nr. 3 wegen des günstigeren Verhältnisses von *BrCl* zu Br_2. Graphisch sind die Resultate für Zimmertemperatur in Fig. 1 dargestellt, zusammen mit den Werten von GRAY und STYLE; das gestrichelte Kurvenstück ist qualitativ ergänzt nach dem an Lösungen beobachteten Verlauf. Der einzige von diesen Autoren bei längeren Wellen angegebene Wert schliesst sich gut an die von mir gemessenen Werte an. Qualitativ stimmt der Absorptionsverlauf mit dem von

BARRAT und STEIN an Lösungen beobachteten überein. Diese beobachteten ein dem *BrCl* zugehöriges Absorptionsmaximum bei 370 mμ.

Extrapoliert man die Extinktionskurve auf 575 mμ, so muss man natürlich den Wert Null erhalten; denn unter dieser Voraussetzung sind die Berechnungen ausgeführt worden. Darüber hinaus sieht man aber, dass man für Zimmertemperatur, auch wenn die Werte merklich falsch wären, für 575 mμ noch einen extrem kleinen Extinktionskoeffizienten extrapolieren würde, während man das bei 230° nicht mehr mit der gleichen Sicherheit sagen kann.

Zu dem zweiten Punkt, der Beeinflussung der Absorption des Broms durch Fremdgase habe ich eine grössere Zahl von Versuchen mit Luft als Zusatzgas ausgeführt[1]), über die ich hier nicht in extenso berichten möchte. Es zeigte sich in bekannter Weise eine Erhöhung der Absorption des Broms. Dabei ist der Einfluss von Zusatzgasen,

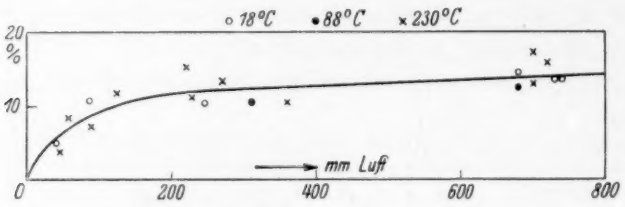

Fig. 2.

je nach Temperatur und vorhandener Brommenge etwas verschieden. Trägt man die scheinbare Erhöhung der Bromkonzentration, wie man sie aus der gemessenen Extinktion ermittelt, ausgedrückt in Prozenten des scheinbar vorhandenen Broms, gegen die zugesetzte Luftmenge in Millimeter *Hg* bei der Versuchstemperatur auf, so kann man unter Vernachlässigung der systematischen Abweichungen durch alle Messpunkte eine mittlere Kurve legen. Dies ist in Fig. 2 geschehen.

Nimmt man an, dass der Druckeinfluss von Bromchlorid und Chlor von derselben Grössenordnung ist wie der von Luft, so kann man an den Versuchsresultaten eine Korrektur anbringen. Dies ist im folgenden geschehen. Diese Korrektur an der Bromkonzentration ist direkt aus Fig. 2 abzulesen; sie beträgt etwa 5 bis 12% der Bromkonzentration. Ist diese klein gegen die Konzentration des Bromchlorids und des Chlors, so beträgt also die gesamte Korrektur an der

[1]) Siehe auch W. JOST, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 95. 1929.

Gleichgewichtskonstanten auch nur etwa 5 bis 12%. Ist aber die Konzentration des Broms gross gegen die des Bromchlorids und des Chlors, so kann die Korrektur beträchtlich werden. Bei äquivalenten Mengen Brom, Chlor und Bromchlorid geht ja der Fehler der Brombestimmung mit der vierten Potenz in das Resultat ein, die Korrektur kann also etwa 50% betragen, und wenn Brom im Überschuss vorhanden ist, kann sie noch höher sein. Da der Druckeinfluss von Chlor und Bromchlorid wohl eher etwas grösser als kleiner als der von Luft sein wird, hielt ich es für richtig, die Korrektur anzubringen; man wird aber immerhin mit einer Unsicherheit der Resultate von der Grössenordnung der Korrektur rechnen müssen. Da diese bei höheren Temperaturen (wegen des ungünstigeren Verhältnisses von Bromchlorid zu Brom) grösser ist als bei Zimmertemperatur, so wird man bei höheren Temperaturen mit einem grösseren Fehler rechnen müssen als bei Zimmertemperatur. Und zwar dürfte ein eventueller systematischer Fehler in der Richtung liegen, dass die Gleichgewichtskonstanten etwas grösser sind als angegeben.

Die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengefasst und in Fig. 3 graphisch dargestellt. Sie stimmen mit den beiden von GRAY und STYLE angegebenen Zahlen gut überein.

Man erhält daraus für die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{[BrCl]^2}{[Br_2][Cl_2]}$

$$\log K = \frac{1320}{4{\cdot}57 \cdot T} - 0{\cdot}18. \qquad (1)$$

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten nach dem NERNSTschen Theorem muss man die Schwingungswärme und die chemische Konstante von Bromchlorid kennen. Da bei den Halogenen die Dissoziationswärmen nahe im Verhältnis der elastischen Bindungskräfte stehen[1]), kann man das $\beta\nu$ für *BrCl* aus den Dissoziationswärmen abschätzen. Die Integrale über die Schwingungswärmen kompensieren sich dann weitgehend. Setzt man für den Kernabstand in *BrCl* einen mittleren Wert zwischen Br_2 und Cl_2 ein, so bleibt von den chemischen Konstanten im Resultat praktisch nur der Beitrag von den Symmetriezahlen übrig. Diese würden in Gleichung (1) eine Konstante $+0{\cdot}6$ bedingen, was zu dem gefundenen Wert $-0{\cdot}18$ in nicht allzu guter, aber wohl hinreichender Übereinstimmung ist.

---

[1]) H. KUHN, Z. Physik **39**, 77. 1927.

Tabelle 2.

Nr.	$t°$ C	Br_{2a}	Br_{2e}	$BrCl$	Cl_{2a}	Cl_{2e}	K	log K	log $K_{(korr)}$
3	1·1	30·5	6·5	48·0	82·0	58·0	6·0	0·78	0·85
4	1·1	30·5	4·3	52·2	144·0	118·0	5·4	0·73	0·80
5	1·1	76·5	36·5	80·0	73·0	33·0	5·3	0·72	0·89
6	1·1	76·5	20·0	113·0	155·0	98.5	6·5	0·81	0·90
7	1·1	76·5	13·0	127·0	258·5	195·0	6·3	0·80	0·88
12	2·5	23·0	12·5	21·0	17·5	6·0	5·9	0·77	0·87
12a	2·5	23·0	6·0	34·0	40·5	23·5	8·2	0·91	0·97
13	2·5	52·0	40·5	23·0	14·5	3·0	4·4	0·64	0·98
14	0	58·3	20·0	76·6	87·2	48·9	6·0	0·78	0·88
15	0	49·5	23·0	53·0	51·5	25·0	4·9	0·69	0·82
16	0	27·0	13·5	27·0	23·1	9·6	5·6	0·75	0·88
9	17·2	34·0	19·5	29·0	23·5	9·0	4·8	0·68	0·82
10	17·2	28·0	13·5	29·0	31·0	16·5	3·8	0·58	0·67
11	17·2	33·0	18·0	30·0	27·0	12·0	4·2	0·62	0·74
27	20	54·0	4·0	100·0	469·0	419·0	6·0	0·78	0·84
28	18	48·0	20·0	56·0	49·5	21·5	7·3	0·86	0·92
29	18	27·5	16·0	23·0	17·0	5·5	6·0	0·78	0·91
23	88	56·5	25·5	62·0	93·5	62·5	2·4	0·38	0·51
24	88	98·5	44·0	109·0	152·5	98·0	2·8	0·44	0·60
20	145	99·5	59·0	81·0	97·0	46·5	2·4	0·38	0·60
20a	145	99·5	52·5	94·0	124·0	77·0	2·2	0·34	0·53
21	145	79·2	39·5	79·4	102·3	62·6	2·5	0·41	0·55
21a	145	79·2	32·0	94·4	144·3	97·1	2·9	0·46	0·59
22	145	46·8	24·5	44·6	54·2	31·9	2·5	0·41	0·53
17	230	64·5	37·5	54·0	68·8	41·8	1·9	0·27	0·47
17a	230	64·5	29·5	70·0	112·5	77·5	2·1	0·33	0·46
18	230	69·0	44·0	50·0	62·0	37·0	1·5	0·19	0·38
18a	230	69·0	38·5	61·0	93·0	62·5	1·5	0·19	0·35
25	230	52·5	22·0	61·0	93·5	63·0	2·7	0·43	0·55
26	230	29·0	9·5	39·0	83·0	63·5	2·5	0·40	0·51
30	230	53·0	32·5	41·0	51·0	30·5	1·7	0·23	0·41
30a	230	53·0	16·5	73·0	273·0	236·5	1·4	0·14	0·25
31	230	34·5	22·5	24·0	27·5	15·5	1·7	0·22	0·36
31a	230	34·5	7·0	55·0	299·5	272·0	1·6	0·20	0·28

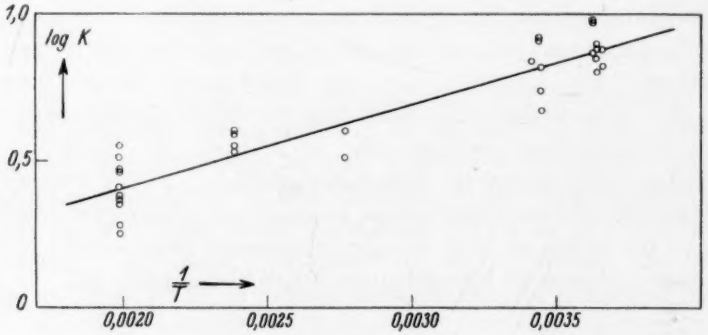

Fig. 3.

Die oben diskutierten Unsicherheiten in den Versuchen dürften ja systematische Fehler am ehesten in der Richtung verursachen, dass die gefundenen Gleichgewichtskonstanten zu klein sind, und zwar dürfte der Fehler bei niederer Temperatur kleiner sein als bei höherer Temperatur. Trüge man dem dadurch Rechnung, dass man die Wärmetönung aus dem Mittelwert der bei den tiefsten Temperaturen erhaltenen Werte errechnet, unter der Annahme, dass das konstante Glied gleich 0·6 ist, so erhielte man

$$\log K = \frac{312}{4{\cdot}57\,T} + 0{\cdot}6. \qquad (2)$$

Hiermit ergäbe sich für 230° $\log K = 0{\cdot}74$, was noch innerhalb der Grenzen der eventuellen systematischen Fehler mit dem gefundenen Wert 0·4 verträglich ist.

Mit Sicherheit kann man wohl schliessen, dass sich *BrCl* aus den Elementen im Gaszustand mit einer sehr geringen positiven Wärmetönung bildet, die ich mit $0{\cdot}75 \pm 0{\cdot}5$ kcal annehmen möchte. Aus dieser Wärmetönung und der bekannten Dissoziationswärme von Brom und Chlor lässt sich dann auch die Dissoziationswärme des Bromchlorids ermitteln. Man erhält dafür

$$D = 52{\cdot}2 \text{ kcal} = 2{\cdot}27 \text{ Volt}.$$

Daraus ergäbe sich als langwelligste Bandenkonvergenzstelle des Absorptionsspektrums für den Vorgang

$$BrCl + h\nu = Br + Cl^a \,(Cl^a = {}^2P_1 \sim 0{\cdot}11 \text{ Volt})$$

$\sim 5200 \pm 50$ Å, vorausgesetzt, dass die Absorption vom Grundzustand ausgeht. Da bei dieser Wellenlänge der Extinktionskoeffizient 0·1 ist (siehe oben), so schien es nicht ganz ausgeschlossen, dass man eventuell in unmittelbarer Nähe der Konvergenzstelle doch noch ein Bandenspektrum des Bromchlorids fände. Neue Aufnahmen unter günstigsten Konzentrationsverhältnissen liessen aber nichts davon erkennen, lieferten aber eine Bestätigung der oben diskutierten Absorptionsverhältnisse. Dies ist nicht allzu verwunderlich, weil in dieser Gegend die Absorptionsverhältnisse wenig günstig sind infolge der starken Absorption des Broms. Weiter hat man vielleicht auch mit der Möglichkeit zu rechnen, dass, wie beim Chlor, die Absorption nicht vom Grundzustand, sondern vom ersten Schwingungszustand[1]) ausgeht. In diesem Falle dürfte die Konvergenzstelle schon bei etwa 5300 ± 50 Å

[1]) H. Kuhn, loc. cit.

liegen, wo die Absorptionsverhältnisse so ungünstig sind, dass es ausgeschlossen sein dürfte, das Absorptionsspektrum des Bromchlorids neben dem viel stärker absorbierenden Brom zu finden. Wäre dies der Fall, dann müsste die Absorption des Bromchlorids im Bandengebiet mit der Temperatur beträchtlich zunehmen, was nach den Messungen nicht unwahrscheinlich ist (siehe oben Tabelle 1b).

Zusammenfassung.

Die Absorptionsverhältnisse in gasförmigen Brom-Chlormischungen wurden untersucht und diskutiert. In Übereinstimmung mit Gray und Style und Barrat und Stein wurde auf das Vorliegen einer Verbindung geschlossen. Deren Bildungswärme wurde aus der Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts zu $0{\cdot}75 \pm 0{\cdot}5$ kcal ermittelt. Extinktionskoeffizienten der Verbindung wurden gemessen.

Hannover, Institut f. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule.
Dezember 1930.

Bücherschau.

Handbuch der anorganischen Chemie. Herausgegeben von R. Abegg (†), F. Auerbach (†) und I. Koppel. IV. Bd., 3. Abt., 2. Teil: Eisen. B. Verbindungen des Eisens. Bearbeitet von W. Jander, A. Kurtenacker, A. Siemens und I. Koppel. XVI + 463 Seiten mit 139 Figuren im Text und 2 Tafeln. S. Hirzel, Leipzig 1930. Brosch. M. 45.—.

Mit der Herausgabe eines Eisenbandes wurde eine besonders empfindliche Lücke in der Front geordneten anorganischen Wissens geschlossen. Das Vorwort der vorliegenden Lieferung lässt vermuten, dass dabei erhebliche Schwierigkeiten zu überwinden waren, die schliesslich durch eine besondere Anordnung des Stoffes gemeistert wurden, um das Erscheinen gerade des wichtigsten Teils, der die einfacheren Verbindungen des Eisens mit enthält, nicht noch weiter zu verzögern. Es wurde daher die Behandlung des reinen Eisens und seiner Legierungen, sowie der Sulfide, Carbide, Phosphide und anderer, meist pyrogener Verbindungen, in den demnächst erscheinenden Teil A zusammengefasst.

In der vorliegenden Lieferung 1 sind die Haloide, Cyanide, Oxyde, die Salze der Sauerstoffsäuren und die organischen Verbindungen des Eisens zusammengefasst (die komplexen Cyanide sind einem späteren Band vorbehalten). Recht begrüssenswert sind die beiden ausgezeichneten Abschnitte über höherwertige Eisenverbindungen und über die Carbonyle und Nitrosyle des Eisens. Dem überkommenen Brauch entsprechend sind die Verbindungen einer Wertigkeitsstufe zusammengefasst worden. Die Behandlung der Ferroverbindungen (Jander) nimmt etwa 120 Seiten, die der Ferriverbindungen (Kurtenacker) 280 Seiten ein. Die folgenden kleinen Abschnitte über Verbindungen des fünf- und sechswertigen Eisens (Siemens) stellen etwa 10 Seiten dar. Etwa 24 Seiten sind den Carbonylen und Nitrosylen gewidmet (Koppel). Jedem dieser Abschnitte ist ein besonderes Literaturregister angefügt. Besonders glücklich war der Gedanke, die Literatur in zeitlicher Folge nach Jahresabschnitten zu ordnen. Dem Forscher, der sich in die historische Entwicklung seines Problems hineingelebt hat, dürfte dieser Kunstgriff eine Koordinate mehr zur Auffindung einer gesuchten Stelle geben. Die Grundsätze, nach denen die Bearbeitung und Abgrenzung des Stoffes vorgenommen wurde, sind die gleichen geblieben wie in allen Abeggbänden. Die Darstellung ist flüssig; sie wird durch reiches Kurvenmaterial belebt. Die physikalischen Eigenschaften der Stoffe sind eingehender behandelt als in anderen Bänden. Wenn sie zu wichtigen physikalischen oder chemischen Problemen in Beziehung stehen, ist auch auf die Abhängigkeit der physikalischen Grössen von den wesentlichen Variablen eingegangen. Kristallographische Angaben sind zwar reichlich vorhanden, doch wird im Gegensatz zum Gmelin bei Einzelheiten mehr auf die Fachliteratur verwiesen. Gitterbilder fehlen fast vollkommen.

Dem Grundsatz des Abegg folgend wurden unsichere Angaben vermieden oder als solche gekennzeichnet. Trotz der Fülle des Stoffes und der Originalität der Bearbeitung bleiben nur noch wenige Unklarheiten. So wird erwähnt, dass $FeCl_3$-Lösungen bereits unter 100° „bemerkbar" Chlor entwickeln, was nicht recht verständlich ist, wenn man die Affinitätsgrössen der Dunkelreaktion $FeCl_3 = FeCl_2 + {}^1/_2 Cl_2$ im gleichen Abschnitt aufsucht. Es fehlt hier die Angabe, dass der Vor-

gang nur im Licht vor sich geht. Auch die Angaben über die Stabilität des *FeOCl* oberhalb 350° widersprechen sich. Vielleicht ist es gerade die Sorgfalt, mit der alle Abschnitte, besonders auch der über höherwertige Eisenverbindungen, bearbeitet wurden, die den Leser verwöhnt und empfindlich macht für kleine Unklarheiten.

Sachse.

Der skeptische Chemiker, von Robert Boyle. 108 Seiten. Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften Nr. 229. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1929. Preis M. 6.40.

Das berühmte Werk von Boyle aus dem Jahre 1661 wird hier in gekürzter Form vorgelegt. Boyle setzt sich darin mit den minder skeptischen Chemikern auseinander, denen alle Stoffe aus den drei geheimnisvollen Prinzipien oder Elementen Quecksilber, Schwefel und Salz gemischt und alle Eigenschaften der Stoffe allein und unmittelbar aus den verschiedenen Mischungsverhältnissen der drei Prinzipien erklärbar waren. Er weist durch exakte Beschreibung und logische Verknüpfung alter und neuer Experimente nach, dass dieser Elementbegriff unbewiesen, unzureichend und widerspruchsvoll sei, er bereitet den „klassischen" Begriff des chemischen Elements vor, und er erläutert an vielen Beispielen die Auffassung, dass die Eigenschaften der Stoffe nicht nur durch ihre Zusammensetzung, sondern auch durch den Bewegungszustand der „kleinsten Teilchen" bestimmt seien. Die Durchführung seiner Thesen interessiert ebenso durch die Strenge des Aufbaues wie durch die bunte Fülle der Beobachtungen, planvollen Versuche, Deutungen und Ausblicke. Da noch keine Vorarbeit die erforschbaren, einfachen Prozesse von den hoffnungslos komplizierten abgegrenzt hatte, sind die Analogien und Schlüsse gelegentlich ebenso konsequent wie irrtümlich. Um so mehr zu bewundern ist, wie er das Typische an den Erscheinungen, etwa den Unterschied der Erhitzung organischer Stoffe in geschlossenen und offenen Gefässen, erfasst, und wie stark er die Besonderheiten der Ein- und Zweistoffsysteme zur Beweisführung herangezogen hat.

Es meldet sich hier in der Chemie wohl zum ersten Male der Geist, der von einer Aussage nur befriedigt ist, wenn sie eindeutig und gegenständlich ist, und von einer Theorie nur dann, wenn sie letzten Endes mechanisch ist. Und dieser Geist erkannte als erste Vorbedingung fruchtbarer Wirkung, die Geister aufzustören aus der Befriedigung an geheimnisvoller Weisheit. Die Übersetzung ist glatt lesbar und doch interessant, da die vorwärtstreibende Verzahnung der lateinischen Satzglieder spürbar bleibt.

K. Wohl.

Physikalische Chemie der metallurgischen Reaktionen, von F. Sauerwald. 142 Seiten mit 76 Figuren im Text. Julius Springer, Berlin 1930. Preis brosch. M. 13.50, Lwd. M. 15.—.

Die metallurgischen Reaktionen gehören zu denjenigen, bei welchen es am schwersten ist, die Bedingungen systematisch abzuwandeln und einzuhalten. Abgesehen von den experimentellen Schwierigkeiten der genauen Versuchsführung, verlaufen sie meist in so komplizierten Systemen, dass auch ihre theoretische Erörterung schwierig ist. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass die physikalische Chemie dieser Reaktionen nur in den wenigsten Fällen studiert worden ist. Der

Fortschritt der systematischen Erforschung der metallurgischen Reaktionen wird fernerhin dadurch wesentlich gehemmt, dass die technischen Kreise, die mit ihnen zu tun haben, den modernen wissenschaftlichen, auf der älteren klassischen Thermodynamik und auf dem NERNSTschen Wärmesatz aufgebauten Methoden zum Teil fernstehen.

Um die Entwicklung in der gekennzeichneten Richtung zu fördern, ist es zunächst notwendig, eine Übersicht der modernen wissenschaftlichen Forschungsmethoden und eine Zusammenstellung der bisher vorliegenden systematischen Untersuchungsergebnisse zu geben. Diese Aufgabe hat sich der Verfasser gestellt; sie ist so wichtig, dass das Erscheinen seines Buches, zunächst auch ohne nähere Erörterung des Inhalts, auf das lebhafteste zu begrüssen ist.

Das Buch gliedert sich in zwei Teile, den ersten, der die theoretischen Grundlagen behandelt und 32 Seiten umfasst, und den zweiten grösseren, der der Besprechung der einzelnen Reaktionen gewidmet ist. Der erste Teil, der seinem Inhalt nach einen grossen Teil der physikalischen Chemie umfasst, ist naturgemäss sehr kurz geschrieben. Da der Verfasser mit Erfolg bestrebt ist, die Darstellung trotzdem korrekt zu halten, und auch Teilfragen zu erörtern, wird die Darstellung abstrakt. Ein Leser, dem die Methoden der physikalischen Chemie aus anderen Darstellungen nicht vertraut sind, wird sie sich auch aus dem Buch von SAUERWALD nicht aneignen können. Vielmehr hat der erste allgemeine Teil die Aufgabe, dem Leser die in Frage kommenden, ihm schon bekannten Methoden wieder in Erinnerung zu bringen.

Im zweiten Teil werden die einzelnen bisher untersuchten metallurgischen Reaktionen in loser systematischer Gruppierung besprochen. Die Darstellung ist überall klar und korrekt, und die Literatur scheint, soweit der Unterzeichnete an Stichproben feststellen konnte, sorgfältig berücksichtigt. Es ist auf diese Weise eine sehr wertvolle Zusammenstellung geschaffen worden, die bisher gefehlt hat und die ein oft sehr langwieriges Nachforschen in der Originalliteratur unnötig macht. Auch wird sie zweifellos weitere Untersuchungen anregen und so das Gebiet fördern.

Die Darstellung ist, wie immer bei SAUERWALD, sorgfältig durchgearbeitet, sowohl was das Literaturmaterial als auch sonst die Gestaltung des Textes betrifft. Das Buch liest sich nicht leicht, was einerseits in Anbetracht der schwierigen Materie und andererseits der kurzen Darstellungsart erklärlich ist. Es ist aber ein kurzes, handliches Buch, und der Leser wird dem Verfasser dafür Dank wissen.

G. Masing.

Physical Metallurgy. Laboratory Manual. By NORMAN E. WOLDMAN. 259 Seiten mit 90 Tafeln. J. Wiley and Sons, New York 1930. Preis 17 sh. 6 d.

Das Buch ist, wie der Titel angibt, für Unterrichtszwecke bestimmt. Von Untersuchungsmethoden werden hauptsächlich die Metallmikroskopie, die Röntgenaufnahme und die thermoelektrische Bestimmung der Abkühlungskurve behandelt. Die Beispiele sind mit Rücksicht auf technische Untersuchungen ausgewählt. Die Darstellung zeichnet sich durch Einfachheit und Klarheit aus; besonderes Lob verdienen die zahlreichen, sehr gut reproduzierten Mikrophotogramme. Elektrische, mechanische und magnetische Metalluntersuchung sind leider weggelassen worden; von diesem Mangel abgesehen eignet sich das Buch sehr wohl zum Leitfaden im Laboratorium.

C. D.

Electrolytic Conduction, by F. H. Newman. XII + 441 Seiten mit 71 Figuren. Chapman & Hall, London 1930. Preis sh. 25.—.

Der Inhalt dieses Buches, das nach der Ankündigung in erster Linie für Physiker bestimmt ist, entspricht ungefähr dem Inhalt der deutschen Lehrbücher der Elektrochemie. In diesem Sinne ist der Titel daher eher zu eng, da im Text z. B. die elektrochemischen Spannungen ausführlich behandelt werden. Verfasser stellt die wichtigsten thermodynamischen Gleichungen voraus, ein Abschnitt, der in dieser Kürze wohl nur dem bereits Wissenden nützen kann. Die grundlegenden Gesetze der Elektrolyse folgen, dann die wichtigsten Tatsachen der Ionenleitung in Lösungen sowie der Überführung und ein Kapitel über homogene Ionengleichgewichte; hierin findet man auch kurz die Frage nach der Additivität der physikalischen Eigenschaften gelöster Ionen gestreift. Eingehend werden die elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente behandelt, anschliessend daran kurz die elektrokapillaren Erscheinungen. Kapitel über Polarisation, über die experimentelle Technik von Leitfähigkeitsmessungen und ein Abschnitt über die modernen Theorien der Ionenleitung folgen. Ein knapper Überblick über technische Elektrolysen beschliesst das Buch.

Die Betrachtungen des Buches sind auf weite Strecken referierend; dem Leser wird dadurch manche Schwierigkeit entstehen, da widersprechende Ansichten oder Befunde ohne nähere Bemerkung mehrfach nebeneinander erwähnt werden. Wie es bei der grossen Menge von Tatsachen zu erwarten ist, werden die verschiedenen Teilgebiete merklich ungleichmässig behandelt und mancher, der mit irgendeiner etwas spezielleren Frage an das Buch herantritt, wird enttäuscht sein, während andere ebenfalls mehr speziell interessierende Dinge genügend ausführlich behandelt sind. Stiefmütterlich kommen etwa weg: die Erscheinungen des Reststromes, die optische Absorption in Elektrolyten; verhältnismässig eingehend ist dagegen z. B. der Abschnitt über Polarisationskapazität behandelt. Literaturangaben finden sich ausser in Fussnoten jeweils an den Kapitelschlüssen, allerdings ohne jede nähere Bemerkung. Nachdem die Kapitel oft einen recht mannigfachen Inhalt umschliessen, dürfte der Gebrauch dieser Literaturzitate ziemlich erschwert sein. Eine Menge Material ist in das Buch hineingearbeitet, man schliesst die Lektüre aber mit dem Gefühl, dass die Formung (bei allerdings wesentlich grösserem Umfang der Aufgabe) nicht so gut gelungen ist, wie es etwa in dem kürzlich — im gleichen Verlag — erschienenen Buch von C. W. Davies „The Conductivity of Solutions" der Fall ist. Die Ausstattung des Buches ist sehr gediegen. *L. Ebert.*

Colloids a textbook by H. R. Kruyt (transl. from the manuscr. by H. S. van Klooster). Sec. edit. rev. and enlarged. 286 Seiten. John Wiley & Sons, New York 1930.

Das handliche Buch gliedert seinen Stoff in vier Abschnitte: I. General introduction, II. Suspensoids, III. Emulsoids, IV. Special cases. Dabei sind unter den heute mit Recht ziemlich verlassenen Bezeichnungen sub II und III die lyophoben und lyophilen Sole zu verstehen.

Eine didaktisch geschickte Anordnung und die leicht verständliche, flüssige Darstellung sind die rühmenswerten Vorzüge des Buches, doch wird dasselbe in einer wohl nicht fernen, folgenden Auflage mancher Richtigstellungen und

Ergänzungen bedürfen. Wir heben nur einige Beispiele heraus. Emulsoidsole sind nicht allgemein (S. 92) durch *H*-Ionen umladbar, das gilt nur für eine bestimmte Gruppe derselben, die zwitterionischen. Die Entdeckung der Sensibilisierung stammt nicht von Brossa und Freundlich (1915). Sie wurde bereits 1912 gemacht und näher untersucht. Seine Darstellung des elektrochemischen Aufbaus der Kolloide stützt der Verfasser zu einseitig auf die Angaben Zsigmondys in seiner Kolloidchemie, 5. Aufl., welcher fast ausschliesslich Arbeiten seiner Schule berücksichtigte. Ein Hinweis auf die Bedeutung der modernen Theorie der Elektrolyte für die Kolloidchemie fehlt vollständig. Die Namen Debye und Bjerrum, von dem die erste Anwendung dieser Theorie auf Kolloidelektrolyte stammt, finden sich hier überhaupt nicht. In der Lehre von den Proteinsolen wird auf Grund des Verhaltens der Gelatine, eines technischen Produkts, das Bestehen von Proteinen mit definiertem Molekulargewicht bestritten, während ein solches bei den kristallisierten Ovalbumin, Hämoglobin, Seralbumin auf verschiedenen Wegen als erwiesen angenommen werden muss. Man vermisst ferner da den Namen eines klassischen Untersuchers, wie S. P. L. Sörensen. Die immer mehr, auch in Amerika, studierten elektrochemisch-konstitutiven Beziehungen bei den verschiedenen Eiweisskolloiden verdienen künftig eine mindestens grundsätzliche Erörterung und auch dem Zwitterion, — eine Bezeichnung, die im Buche nicht vorkommt — wird, entsprechend seiner überragenden Bedeutung im isoelektrischen Gebiet der Proteine und anderer Sole, ein angemessener Raum in der nächsten Auflage zuzuweisen sein. *W. Pauli.*

The Colloid Chemistry of Rubber, by Paul Stamberger, Oxford University Press, London. Humphrey Milford 1929. 76 Seiten. Preis s 6/—.

Das Buch entstand nach fünf Vorlesungen, die Verfasser 1928 in London am University College unter dem Titel „Kolloidchemie und ihre Beziehungen zur Gummiindustrie" abhielt. Übernommen wurde die Einteilung in folgende Kapitel: 1. Kolloidchemie und Kolloide. 2. Die kolloidchemischen Eigenschaften des Kautschuks. Latex und seine industrielle Anwendung. 3. Lyophile Kolloide (Gele). Rohkautschuk und seine Solvatation. 4. Füllwesen, Füllstoffe, Kautschukersatzstoffe, Kautschuksynthese. 5. Vulkanisation, Kautschukregeneration, Fortschritte der Strukturchemie des Kautschuks.

Das erste Kapitel gibt zuerst eine Einführung in die Kolloidchemie. Über den Rahmen eines schmalen Büchleins hinausgehend soll dieses Kapitel den Techniker, für den dieses Buch in erster Linie bestimmt ist, an der theoretischen Kolloidchemie interessieren. Leider scheint hier die Erklärung der Brownschen Bewegung mittels des Galtonschen Brettes zu weitgehend. Dieses Bild kann nur die Verschiebung der Teilchen einer Emulsion verdeutlichen. Herstellung und Stabilität kolloider Lösungen, ihre Abhängigkeit von Teilchengrösse, Ladung und Lyophilie werden eingehend erörtert.

Das zweite Kapitel beschäftigt sich mit der Kolloidchemie des Kautschukmilchsaftes. Aus dem polydispersen lyophoben System von flüssigen Kautschukkohlenwasserstoffteilchen in Serum entsteht durch Koagulation und dann durch Polymerisation der feste Kautschuk. Verfasser behandelt dann eingehend die viscosimetrischen Messungen sowie p_H-Bestimmungen an Latex, die interessante Tatsache der Selbstkoagulation, der Elektrolytkoagulation von Rohlatex, Revertex

usw., den Zusammenhang zwischen Wirksamkeit und Adsorbierbarkeit der Elektrolyte, das Aufhören der Brownschen Bewegung vor der Koagulation (Thixotropie). Dies führt zu den technischen Verfahren der Kautschukgewinnung: anodische Abscheidung oder Konzentration zu Revertex.

Das dritte Kapitel bringt Betrachtungen über Quellung und Lösung von Kautschuk, der in organischer Lösung ein lyophiles Kolloid darstellt, während er im Latex ein lyophobes Kolloid ist.

Das vierte Kapitel behandelt die Füllstoffe. Die aktiven, welche die Eigenschaften des Kautschuks verändern, wie *ZnO*, Gasruss usw., die inaktiven, wie Lithopone, Schwerspat usw. Die Füllstoffe sind hochdispers und durch den Kautschuk geschützt. Elastische Stoffe, z. B. geschwefelte Öle, behalten auch im Kautschuk ihre elastischen Eigenschaften. Sie werden aber auch als Kautschukersatz, Faktis, für sich allein verwandt. Verfasser geht hier auf Bildung und strukturellen Aufbau näher ein. Ferner werden die Fortschritte der Kautschuksynthese behandelt.

Das letzte Kapitel bringt uns der Frage der Vulkanisation und der viel schwierigeren der Kautschukregeneration näher. Es sei nur erwähnt, dass die Röntgenspektren des vulkanisierten und des unvulkanisierten Kautschuks völlig übereinstimmen. Den Schluss des Buches bildet eine Zusammenstellung der Anschauungen über die Struktur des Kautschuks. Das kleine Buch wird Eingang in jede Bibliothek finden und dem Kautschuk neue Freunde zuführen. *H. W. Albu.*

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, herausgegeben von Emil Abderhalden. Abt. I, Teil 2, 2. Hälfte. Emil Klarmann-Bloomfield, Darstellung metallorganischer Verbindungen. Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien.

Der vorliegende Band des bekannten Handbuches behandelt die metallorganischen Verbindungen fast ausschliesslich vom präparativen Standpunkt. Dies wird wohl auch im wesentlichen den Bedürfnissen der Leser entsprechen, für die die biologischen Arbeitsmethoden bestimmt sind. In der Einleitung hätte der Referent eine Definition der metallorganischen Verbindungen gern gesehen, die von vornherein klar darauf hinweist, dass nur Verbindungen mit *Me—C*-Bindungen, also „echte" Organometallverbindungen berücksichtigt werden. Angaben über Eigenschaften und Verhalten der Substanzen fehlen bedauerlicherweise fast vollständig. Entsprechend der präparativen Einstellung werden abweichend von der natürlichen Systematik die Organoderivate des Magnesiums, Zinks und Quecksilbers, die bei der Synthese der anderen Organometallverbindungen vorzugsweise als Ausgangsmaterial dienen, zuerst behandelt. Die Quecksilberderivate wurden ebenso wie die Arsenverbindungen, die, streng genommen, nicht hierher gehören, mit Rücksicht auf ihre therapeutische Bedeutung verhältnismässig ausführlich gebracht. Auch sonst befleissigt sich der Verfasser, soweit das im Rahmen eines solchen Werkes möglich ist, ziemlicher Vollständigkeit und ist ausserdem bemüht, die neueren Methoden zu bringen.

Auf S. 2203 hat sich ein Druckfehler eingeschlichen; es muss in der 13. Zeile von unten Triphenylmethyl statt Triphenylmethan lauten.

Das Buch kann allen, die metallorganische Verbindungen herzustellen haben, zur Einsicht empfohlen werden. *Fr. Hein.*

Einführung in die organische Chemie, von Dr. H. Loewen, Berlin. Verständliche Wissenschaft, Bd. 11. Mit 25 Figuren. Julius Springer, Berlin 1930. Preis M. 4.80.

Das Buch setzt, im Gegensatz zu der Mehrzahl der sonstigen Bücher über organische Chemie, die Kenntnis der allgemeinen und anorganischen Chemie nicht voraus, sondern leitet an Hand lebenswichtigster Stoffe die allgemeinen chemischen und physikalischen Gesetzmässigkeiten ab. Zuerst wird Luft und Wasser, als für Tier und Pflanze lebenswichtigste Faktoren, besprochen und daran die chemischen Grundgesetze und Grundbegriffe erläutert. Die Besprechung der Lebensvorgänge bei Tier und Pflanze führt von der Atmung (d. h. den Begriffen Oxydation — Reduktion, Aufbau und Abbau der Stoffe, Energie usw.) zur Ernährung, wo zunächst die anorganischen Nährstoffe der Pflanzen, d. h. Säuren, Basen, Salze, die Rolle des Stickstoffs usw. behandelt werden, zum Kohlenstoff. Seine Rolle und Sonderstellung in der Chemie wird erklärt und in grossen Zügen die wichtigsten organischen Verbindungen und Verbindungsgruppen durchgenommen. Die Auswahl der Stoffe richtet sich nach dem Prinzip der grössten praktischen Bedeutung für das Leben oder im Leben. Schon die Fragestellung wird an Hand praktischer Vorgänge und Vorkommnisse formuliert und versucht, dem Leser auch heterogenste und schwierigste Stoffe praktisch und theoretisch zu erläutern.

Das Buch bewältigt in seinen kaum mehr wie 200 Seiten ein enormes Stoffgebiet und ist ganz entschieden imstande, im Rahmen dessen, was es sein will, „Verständliche Wissenschaft", dem Laien einen Begriff und Überblick zu geben über die Fülle und Kompliziertheit organischer Stoffe und chemischer Vorgänge überhaupt. *Neuenschwander-Lemmer.*

Hilfsbuch für die Nachforschung in den deutschen Patentschriften der chemischen Technologie, von Dr. G. Schuchardt. 48 Seiten. Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1930. Preis geb. M. 5.—.

Dieses Buch will den Zugang zur deutschen Patentliteratur erschliessen, indem es stichwortmässig für eine grosse Reihe von chemischen Stoffen und Verfahren Klasse, Unterklasse und Gruppe angibt, unter denen das betreffende Patent eingeordnet ist. Das Büchlein wird nicht nur dem Praktiker bei der Bearbeitung eines technologischen Problems wertvolle Dienste leisten, sondern es wird auch demjenigen, der technologische Fragen literarisch behandeln will, von grossem Nutzen sein. *E. Proskauer.*

Kapillarchemie, Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandten Gebiete, von H. Freundlich. Bd. I. Vierte unter Mitwirkung von J. Bikermann umgearbeitete Auflage. 566 Seiten mit 97 Figuren. Preis brosch. M. 36.—, gebunden M. 39.—. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1930.

Von Freundlichs nun zum vierten Male aufgelegten Kapillarchemie ist der erste Teil selbständig herausgekommen. Er enthält einen Hauptabschnitt *A* — unter dem engeren, neuerlichen Titel Kapillarchemie —, der die Erscheinungen an den Grenzflächen flüssig—gasförmig, flüssig—flüssig, fest—gasförmig, fest—flüssig in ausführlichen, gut gegliederten Kapiteln behandelt. Daran sind noch solche über die kapillarelektrischen (elektrokinetischen) Vorgänge sowie über die Eigenschaften

von Grenzflächenschichten — der fremde Ausdruck Filme wäre hier vielleicht markanter — angeschlossen. Zwei weitere Hauptabschnitte B, die Kinetik der Bildung einer neuen Phase, und C, die Brownsche Molekularbewegung, bilden den Abschluss des Bandes.

Die lichtvolle Darstellung des Verfassers ist eine im wesentlichen phänomenologische geblieben und berücksichtigt, ohne allzu sehr den Umfang des Buches zu vermehren, die wichtigsten Arbeiten der neueren Literatur, so dass das Werk unbeschadet mancher Meinungsverschiedenheiten, in weiten Kreisen wieder eine dankbare Aufnahme finden wird.

Zu dem Obertitel des ganzen Bandes, die physikalisch-chemischen Grundlagen der Kolloidchemie, wäre nur einschränkend zu bemerken, dass fast zwei Drittel des Buches Erscheinungen betreffen, die, wie sich neuestens nur noch immer deutlicher zeigt, der Kolloidchemie recht ferne liegen oder zu ihr lediglich als weit abstehende Grenzfälle in eine gewisse Beziehung zu bringen sind. Diese Bemerkung soll natürlich den Wert einer so hingebungsvollen Zusammenfassung aller Vorgänge an Grenzflächen für viele andere Arbeitsgebiete in keiner Weise herabsetzen. Gerade von diesem Standpunkt aus möchte auch der Referent in der Trennung des Gesamtwerkes in zwei einzeln erhältliche Bände einen grossen Vorzug erblicken.

Der Umstand, dass trotz mancher bemerkenswerten Ansätze (vgl. E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1928) zur Zeit eine moderne atomphysikalische Theorie der reinen Grenzflächenvorgänge vom Typus der Kapillarkondensation aussteht, bringt es mit sich, dass unter der Bezeichnung Adsorption noch immer — was z. B. Hückel im Anschluss an McBain und Zsigmondy ausdrücklich vermieden hat — nach ihrem Mechanismus ganz heterogene Vorgänge zusammengefasst werden. Die scharfe Scheidung in dieser Hinsicht wird, wie gerade neuere, sorgfältig durchgearbeitete Beispiele aus der Kolloidchemie dartun, eine aussichtsreiche und unerlässliche Aufgabe der nächsten Zukunft bilden. *W. Pauli.*

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.